

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-011319

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/02  
C08L 23/26  
C09D123/22  
C09D133/04  
C09D157/00  
C09J123/22  
C09J133/04  
C09J157/00  
// C09K 3/10

(21)Application number : 11-185798

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1999

(72)Inventor : NAKAGAWA YOSHIKI  
HASEGAWA NOBUHIRO

## (54) CURABLE COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition capable of controlling characteristics of both a vinylic polymer having at least one cross-linkable functional group and a saturated hydrocarbon-based polymer having at least one cross-linkable functional group, having high gas barrier properties and further carrying out moisture curing type one-pack curing by blending both the polymers.

**SOLUTION:** This composition consists essentially of (A) a vinylic polymer having at least one cross-linkable functional group (preferably a cross-linkable silyl group, an alkenyl group, hydroxyl group, amino group or the like) [preferably an acrylic or a methacrylic polymer] and (B) a saturated hydrocarbon-based polymer having at least one cross-linkable functional group (preferably a cross-linkable silyl group, an alkenyl group or hydroxyl group) (preferably a polyisobutylene-based polymer). The cross-linkable functional group in each of the components A and B is preferably located at the terminal and each cross-linkable group is preferably of the same kind. The component A is obtained by a living radical polymerization, preferably an atom transfer radical polymerization.

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1]The following two ingredients: Vinyl-base polymer (I) which has at least one cross-linking functional group, and a hardenability constituent which uses as an essential ingredient saturated hydrocarbon system polymer (II) which has at least one cross-linking functional group.
- [Claim 2]The hardenability constituent according to claim 1, wherein vinyl-base polymer (I) is an acrylic (meta) polymer.
- [Claim 3]The hardenability constituent according to claim 1 or 2, wherein a cross-linking functional group of vinyl-base polymer (I) is in an end.
- [Claim 4]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 3, wherein a cross-linking functional group of vinyl-base polymer (I) is crosslinkable silyl groups.
- [Claim 5]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 3, wherein a cross-linking functional group of vinyl-base polymer (I) is an alkenyl group.
- [Claim 6]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 3, wherein a cross-linking functional group of vinyl-base polymer (I) is a hydroxyl group.
- [Claim 7]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 3, wherein a cross-linking functional group of vinyl-base polymer (I) is an amino group.
- [Claim 8]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 3, wherein a cross-linking functional group of vinyl-base polymer (I) is a basis which has a carbon-carbon double bond of polymerization nature.
- [Claim 9]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 3, wherein a cross-linking functional group of vinyl-base polymer (I) is an epoxy group.
- [Claim 10]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 9, wherein vinyl-base polymer (I) is manufactured by living radical polymerization.
- [Claim 11]The hardenability constituent according to claim 10, wherein living radical polymerization is atom transfer radical polymerization.
- [Claim 12]The hardenability constituent according to claim 11 in which atom transfer radical polymerization is characterized by making into a catalyst a complex chosen from a transition metal complex which uses the 7th fellows of the periodic table, eight fellows, nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal.
- [Claim 13]The hardenability constituent according to claim 12, wherein a metal complex made into a catalyst is a complex chosen from a group which consists of a complex of copper, nickel, a ruthenium, or iron.
- [Claim 14]The hardenability constituent according to claim 13, wherein a metal complex made into a catalyst is a copper complex.
- [Claim 15]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 14, wherein saturated hydrocarbon system polymer (II) is a polyisobutylene system polymer.
- [Claim 16]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 15, wherein a cross-linking functional group of saturated hydrocarbon system polymer (II) is in an end.
- [Claim 17]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 16, wherein a cross-linking functional group of saturated hydrocarbon system polymer (II) is crosslinkable silyl groups.
- [Claim 18]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 16, wherein a cross-linking functional group of saturated hydrocarbon system polymer (II) is an alkenyl group.
- [Claim 19]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 16, wherein a cross-linking functional group of saturated hydrocarbon system polymer (II) is a hydroxyl group.
- [Claim 20]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 19 in which a cross-linking functional group of vinyl-base polymer (I) and a cross-linking functional group of saturated hydrocarbon

system polymer (II) are characterized by being of the same kind.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to vinyl-base polymer (I) which has at least one cross-linking functional group, and the hardenability constituent which uses as an essential ingredient saturated hydrocarbon system polymer (II) which has at least one cross-linking functional group.

[0002]

[Description of the Prior Art]What has a functional group at a functional group, especially the end with the polymer of a vinyl system obtained by a radical polymerization by one side of the polymer obtained by ionic polymerization or condensation polymerization has hardly been put in practical use yet. Also in the vinyl-base polymer, the acrylic (meta) polymer has the characteristics which are not obtained in an above-mentioned polyether system polymer, hydrocarbon system polymer, or polyester system polymer, such as high weatherability and transparency.

What has an alkenyl group and crosslinkable silyl groups in a side chain is used for the high weatherability paint etc.

On the other hand, the polymerization control of an acrylic polymer is not easy because of the side reaction, and introduction of the functional group to an end is dramatically difficult.

[0003]If the vinyl-base polymer which has an alkenyl group in molecular chain terminals can be obtained by a simple method, the hardened material which excelled [ side chain ] in hardened material physical properties as compared with what has a cross-linking group can be obtained. Therefore, although the manufacturing method has been examined by the researcher of the former many, it is not easy to manufacture them industrially. For example, the synthetic method of the acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta) which uses alkenyl-group content disulfide as a chain transfer agent is indicated by JP,H1-247403,A and JP,H5-255415,A.

[0004]JP,H5-262808,A has disclosed the synthetic method of the acrylic polymer which compounds the vinyl-base polymer which has hydroxyl in both ends using the disulfide which has hydroxyl, and has an alkenyl group at the end further using the reactivity of hydroxyl (meta).

[0005]JP,H5-211922,A has disclosed the synthetic method of the acrylic polymer which compounds the vinyl-base polymer which has hydroxyl in both ends using the polysulfide which has hydroxyl, and has a silyl group at the end further using the reactivity of hydroxyl (meta).

[0006]In these methods, it is difficult to introduce a functional group into both ends certainly, and the hardened material which has the satisfactory characteristic cannot be obtained. In order to introduce a functional group into both ends certainly, a chain transfer agent must be used in large quantities, and it is a manufacturing process top problem. Since the usual radical polymerization is used by these methods, the molecular weight of the polymer obtained and control of molecular weight distribution (ratio of a number average molecular weight to a number average molecular weight) are difficult.

[0007]The vinyl-base polymer in which inventors have various cross-linking functional groups at the end to such a Prior art until now, The manufacturing method, a hardenability constituent, Concerning [ and ] a use. Much invention. . Have carried out. JP,11-080249,A, JP,11-080250,A, JP,11-005815,A, JP,11-116617,A, JP,11-116606,A, JP,11-080571,A, JP,11-080570,A, JP,11-130931,A, and JP,11-100433,A. Refer to JP,11-116763,A, JP,H9-272714,A, and JP,H9-272715,A etc.

[0008]For example, the silicon content group which can construct a bridge by having the hydroxyl group or hydrolytic basis combined with the silicon atom, and forming a siloxane bond. The vinyl-base polymer which has (it is also hereafter called "crosslinkable silyl groups"), or the hardened material obtained from the constituent is excellent in heat resistance or weatherability, and is used for various uses, such as a sealing material, a paint, a coating material, and a sealing agent.

[0009]The hydrocarbon system cross-linking polymer in which inventors have a functional group at a functional group, especially the end similarly, Many have been invented about the manufacturing method, a hardenability constituent, and a use (see JP,63-006041,A, JP,63-006003,A, JP,63-205304,A, JP,63-205305,A, JP,8-134220,A, etc.). These polymers construct a bridge by formation of the siloxane bond following the hydrolysis reaction of crosslinkable silyl groups, etc., etc. similarly, and have the interesting character in which a rubber-like hardened material is obtained. Since the main chain comprises saturated hydrocarbon which does not deteriorate easily due to heat or light, this polymer can give the hardened material which has the outstanding heat resistance, weatherability, and gas barrier property. Therefore, it can use for the sealing material for multiple glass, structural elastic sealant, etc.

[0010]

[Problem to be solved by the invention](meta-) although hygroscopic-surface-moisture hardening type 1 liquid hardening is possible for it since the hardenability constituent of the vinyl-base polymer represented by the acrylic polymer is excellent in heat-resistant weatherability and also has hygroscopic-surface-moisture permeability -- gas-barrier \*\*\*\*\* -- it is not high. Although the saturated hydrocarbon system polymer represented by the polyisobutylene system polymer is similarly excellent in heat-resistant weatherability and its GASUBARIA nature is high, since it does not let hygroscopic surface moisture pass, either, hygroscopic-surface-moisture hardening type 1 liquid hardening is difficult. Thus, these polymers have the feature different, respectively.

[0011]

[Means for Solving the Problem]This invention persons found out that a hardenability constituent which controlled the feature which each polymer has was obtained by blending vinyl-base polymer (I) which has at least one cross-linking functional group, and saturated hydrocarbon system polymer (II) which has at least one cross-linking functional group.

[0012]As vinyl-base polymer (I), although limitation is not carried out, it is preferred that it is an acrylic (meta) polymer.

[0013]A cross-linking functional group of vinyl-base polymer (I) is preferably located in an end.

[0014]As a cross-linking functional group of vinyl-base polymer (I), although limitation is not carried out, crosslinkable silyl groups, an alkenyl group, a hydroxyl group, an amino group, a carbon-carbon double bond of polymerization nature, an epoxy group, etc. are preferred.

[0015]Although limitation is not carried out, as for vinyl-base polymer (I), being manufactured by living radical polymerization is preferred, and it is more preferred that it is atom transfer radical polymerization. Although limitation is not carried out, atom transfer radical polymerization The 7th fellows of the periodic table, It is preferred to make into a catalyst a complex chosen from a transition metal complex which uses eight fellows, nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal, a complex chosen from a group which consists of a complex of copper, nickel, a ruthenium, or iron is more preferred, and especially a copper complex is especially preferred.

[0016]As saturated hydrocarbon system polymer (II), although limitation is not carried out, it is preferred that it is a polyisobutylene system polymer.

[0017]A cross-linking functional group of saturated hydrocarbon system polymer (II) is preferably located in an end.

[0018]As a cross-linking functional group of saturated hydrocarbon system polymer (II), although limitation is not carried out, its basis etc. which have crosslinkable silyl groups, an alkenyl group, and a hydroxyl group are preferred.

[0019]Although a thing of the same kind does not care about a cross-linking functional group of vinyl-base polymer (I), and a cross-linking functional group of saturated hydrocarbon system polymer (II) with a thing of a different kind, either, it is preferred that it is of the same kind.

[0020]

[Mode for carrying out the invention]Hereafter, this invention is explained in detail.

[0021]This invention relates to vinyl-base polymer (I) which has following at least one two ingredient:cross-linking functional group, and the hardenability constituent which uses as an essential ingredient saturated hydrocarbon system polymer (II) which has at least one cross-linking functional group.

[0022]First, each of vinyl-base polymer (I) which has at least one cross-linking functional group, and saturated hydrocarbon system polymer (II) which has at least one cross-linking functional group is explained, and, finally these constituents are explained.

The position of the cross-linking functional group of <<vinyl-base polymer (I)>> polymer (I) has a preferred end, although limitation is not carried out. In addition, although you may have a functional group of Mr. inside \*\*\*\* of a main chain, when asking for rubber elasticity the hardened material made to construct a bridge, it

is preferred to have a functional group only at the end.

[0023]Although the number in particular of the cross-linking functional groups of polymer (I) is not limited, in order to obtain a hardened material with higher cross-linking, it is averaged and is 1.5 or more pieces more preferably 1.2 or more pieces one or more pieces.

Especially as a vinyl system monomer which constitutes the main chain of vinyl-base polymer (I) of <main chain> this invention, it is not limited but various kinds of things can be used. If it illustrates, acrylic acid (meta), methyl acrylate (meta), (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta)-n-propyl, acrylic acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid-tert-butyl, acrylic acid (meta)-n-pentyl, (Meta) Acrylic acid-n-hexyl, acrylic acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic acid-n-heptyl, acrylic acid (meta)-n-octyl, (Meta) Acrylic acid-2-ethylhexyl, acrylic acid (meta) nonyl, (Meta) Decyl acrylate, acrylic acid (meta) dodecyl, an acrylic acid (meta) phenyl, (Meta) Acrylic acid toluyl, acrylic acid (meta) benzyl, acrylic acid (meta)-2-methoxy ethyl, (Meta) Acrylic acid-3-methoxy butyl, acrylic acid (meta)-2-hydroxyethyl, (Meta) Acrylic acid-2-hydroxypropyl, acrylic acid (meta) stearyl, metaglycidyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) 2-aminoethyl, gamma-(methacryloyl oxypropyl) trimethoxysilane, the ethyleneoxide addition of acrylic acid (meta), (Meta) Acrylic acid trifluoromethyl methyl, an acrylic acid (meta) 2-trifluoro methylethyl, (Meta) Acrylic acid 2-perfluoro ethylethyl, acrylic acid (meta) 2-perfluoro ethyl-2-perfluoro butylethyl, (Meta) Acrylic acid 2-perfluoro ethyl, acrylic acid (meta) perfluoro methyl, ethyl-2-perfluoro butylethyl, (Meta) Acrylic acid 2-perfluoro methyl-2-perfluoro ethylmethyl, (Meta) Acrylic acid JIPA fluoromethylmethyl, acrylic acid (meta) 2-perfluoro methyl-2-perfluoro ethylmethyl, (Meta) Acrylic acid 2-perfluoro hexylethyl, acrylic acid (meta) 2-perfluoro decylethyl, (Meta) Acrylic acid series (meta) monomers, such as acrylic acid 2-perfluoro hexadecylethyl; Styrene, Styrene system monomers, such as vinyltoluene, alpha-methylstyrene, KURORU styrene, styrene sulfonic acid, and its salt; Perfluoro ethylene, Monoalkyl ester and dialkyl ester of silicon content vinyl system monomer, maleic anhydrides, such as fluoride content vinyl monomer; vinyltrimetoxysilane, such as perfluoro propylene and vinylidene fluoride, and vinyltriethoxysilane, maleic acid, and maleic acid; Fumaric acid, Monoalkyl ester and dialkyl ester of fumaric acid; Maleimide, Methylmaleimide, ethylmaleimide, propyl maleimide, butylmaleimide, Hexylmaleimide, octylmaleimide, dodecylmaleimide, stearyl maleimide, Maleimide system monomers, such as phenylmaleimide and cyclohexylmaleimide; Acrylonitrile, Nitrile group content vinyl system monomers, such as a methacrylonitrile; Acrylamide, Amide group content vinyl system monomers, such as methacrylamide; Vinyl acetate, Conjugated dienes, such as alkenes; butadiene, such as vinyl ester, ethylene, such as vinyl propionate, vinyl pivalate, benzoic acid vinyl, and vinyl cinnamic acid, and propylene, and isoprene; VCM/PVC, a vinylidene chloride, an allyl chloride, allyl alcohol, etc. are mentioned. These may be used independently, and even if it carries out copolymerization of the plurality, they are not cared about. Especially, the styrene system monomer from physical properties etc. and (meta) acrylic acid series monomer of output are preferred. More preferably, it is acrylic ester monomer and a methacrylic-acid-ester monomer, is acrylic ester monomer especially preferably, and butyl acrylate still more preferably. In this invention, it is preferred other monomers, copolymerization, and also that may carry out block copolymerization and these desirable monomers are contained 40% by the weight ratio in these desirable monomers in that case. Acrylic acid (meta) expresses acrylic acid and/, or methacrylic acid with the above-mentioned expressive form.

[0024]The molecular weight distribution of polymer (I) of this invention, i.e., the ratio of the weight average molecular weight and the number average molecular weight which were measured with gel permeation chromatography, Although not limited in particular, it is less than 1.8 preferably, is 1.7 or less preferably, is 1.6 or less more preferably, is 1.5 or less still more preferably, is 1.4 or less especially preferably, and is 1.3 or less most preferably. In the GPC measurement by this invention, using chloroform as a mobile phase, a polystyrene gel column can perform measurement and number average molecular weights can usually be calculated by polystyrene conversion.

[0025]Although the number average molecular weight of the vinyl-base polymer of this invention does not have restriction in particular, the range of 500-1,000,000 is preferred, and 1000-100,000 are still more preferred.

<Synthetic method of main chain> this invention Although limitation is not carried out, the synthetic method of vinyl-base polymer (I) has a preferred control radical polymerization, is more preferred, and is preferred. [ of especially atom transfer radical polymerization ] [ of living radical polymerization ] These are explained below.

A control radical polymerization radical polymerization method as a polymerization initiator An azo compound, It can classify into the "control radical polymerization method" which can introduce a specific functional group into "the general radical polymerization method" to which copolymerization of the monomer which has a specific functional group, and the vinyl system monomer is only carried out, and the position by

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web\\_cgi\\_ejje?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...) 2011/02/17

which the end etc. were controlled using a peroxide etc.

[0026]Although "a general radical polymerization method" is a simple method, Since the monomer which has a specific functional group by this method is not introduced into a probable polymer, when it is going to obtain a polymer with a high rate of organic-functions-izing, It is necessary to use this monomer quite in large quantities, and there is a problem that the rate of a polymer that this specific functional group is not introduced becomes large, by use in small quantities conversely. Since it is a free radical polymerization, the problem that only a large polymer with high viscosity is obtained also has molecular weight distribution.

[0027]A "control radical polymerization method" further, By polymerizing using the chain transfer agent which has a specific functional group. It can classify into the "living-radical-polymerization method" the polymer of the molecular weight as a design is obtained mostly, by growing without the "chain transfer agent method" the vinyl-base polymer which has a functional group at the end is obtained, and a polymerization growth end causing a termination reaction etc. Although the "chain transfer agent method" can obtain a polymer with a high rate of organic-functions-izing, the chain transfer agent which has quite a lot of specific functional groups to an initiator is required, and there is a problem on the financial side also including processing. Like the above-mentioned "general radical polymerization method", since it is a free radical polymerization, the problem that only the polymer whose viscosity it is large and is high is obtained also has molecular weight distribution.

[0028]Unlike these polymerizing methods, a "living-radical-polymerization method", Since a rate of polymerization is high, and the termination reaction by radical coupling etc. occurs easily, though it is a radical polymerization made difficult [ control ]. While a termination reaction does not occur easily and the narrow (Mw/Mn is 1.1 to about 1.5) polymer of molecular weight distribution is obtained, a molecular weight is freely controllable by the preparation ratio of a monomer and an initiator.

[0029]Therefore, since the monomer which can obtain a polymer with molecular weight distribution narrow [ a "living-radical-polymerization method" ] and low viscosity, and also has a specific functional group can be introduced into the almost arbitrary positions of a polymer, As a manufacturing method of the vinyl-base polymer which has the above-mentioned specific functional group, it is more desirable.

[0030]Although living polymerization means the polymerization in which an end always continues having activity and the chain grows in the narrow sense, the pseudo-living polymerization which grows while that by which the end was inactivated, and the activated thing are generally in an equilibrium situation is also included. The definition in this invention is also the latter.

[0031]As for the "living-radical-polymerization method", research is positively made into various groups in recent years. As the example, for example A Journal OBU American chemical society (J. Am.Chem.Soc.) 1994, 116 volumes, the thing using a cobalt porphyrin complex as shown in 7943 pages, Macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules), 1994, The thing using radical scavengers, such as a nitroxide compound as shown in 27 volumes and 7228 pages, The "atom transfer radical polymerization" (Atom Transfer Radical Polymerization:ATRP) etc. which uses an organic halogenated compound etc. as an initiator and makes a transition metal complex a catalyst is raised.

[0032]Also in a "living-radical-polymerization method", an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, The "atom-transfer-radical-polymerization method" which polymerizes a vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst, As a manufacturing method of the vinyl-base polymer which in addition to the feature of the above-mentioned "living-radical-polymerization method" has halogen comparatively advantageous to a functional group conversion reaction etc. at the end, and has a specific functional group from the flexibility of a design of an initiator or a catalyst being large, it is still more desirable. As this atom-transfer-radical-polymerization method, Matyjaszewski et al. [ for example, ], Journal OBU American chemical society (J. Am.Chem.Soc.) 1995, 117 volumes, 5614 pages, macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules) 1995, 28 volumes, 7901 pages, science (Science) 1996, 272 volumes, 866 pages, WO 96/No. 30421 gazette, WO 97/No. 18247 gazette, 28 volumes, 1721 pages, JP,H9-208616,A, JP,H8-41117,A, etc. will be mentioned in WO 98/No. 01480 gazette, WO 98/No. 40415 gazette or Sawamoto et al., and macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules) 1995.

[0033]In this invention, although which method is used among such living radical polymerization does not have restrictions in particular, an atom-transfer-radical-polymerization method is preferred.

[0034]Although living radical polymerization is explained in detail below, the polymerization using 1 of the control radical polymerizations which can be used for manufacture of polymer (I) explained later, and a chain transfer agent is explained before that. Especially as a radical polymerization using a chain transfer agent (telomer), although not limited, the following two methods are illustrated as a method of obtaining a vinyl-base polymer with terminal structures suitable for this invention.

[0035]How to obtain the polymer of a halogen end using halogenated hydrocarbon as shown in JP,H4-

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web\\_cgi\\_ejje?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...) 2011/02/17

132706,A as a chain transfer agent, It is the method of obtaining the polymer of a hydroxyl group end using hydroxyl group content mercaptan or hydroxyl group content polysulfide as shown in JP,S61-271306,A, JP,2594402,B, and JP,S54-47782,A etc. as a chain transfer agent

[0036]Below, living radical polymerization is explained.

[0037]Before long, how to use radical scavengers, such as a nitroxide compound, is explained first. Generally in this polymerization, a stable nit ROKISHI free radical (N-O-) is used as a radical capping agent. As such compounds, although limitation is not carried out, the nit ROKISHI free radical from annular hydroxyamine, such as a 2,2,6,6-substitution-1-piperidinyloxy radical and a 2,2,5,5-substitution-1-pyrrolidinyloxy radical, is preferred. As a substituent, a with a carbon numbers [ such as a methyl group and an ethyl group, ] of four or less alkyl group is suitable. As a concrete nit ROKISHI free radical compound, Although limitation is not carried out, 2, 2, 6, a 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical (TEMPO), A 2, 2, 6, and 6-tetraethyl 1-piperidinyloxy radical, A 2, 2, 6, and 6-tetramethyl 4-oxo 1-piperidinyloxy radical, A 2,2,5,5-tetramethyl 1-pyrrolidinyloxy radical, a 1,1,3,3-tetramethyl 2-iso indri NIRUOKISHI radical, a N,N-di-tert-butylamine oxy radical, etc. are mentioned. Instead of a nit ROKISHI free radical, a free radical with a stable galvinoxyl (galvinoxyl) free radical etc. may be used.

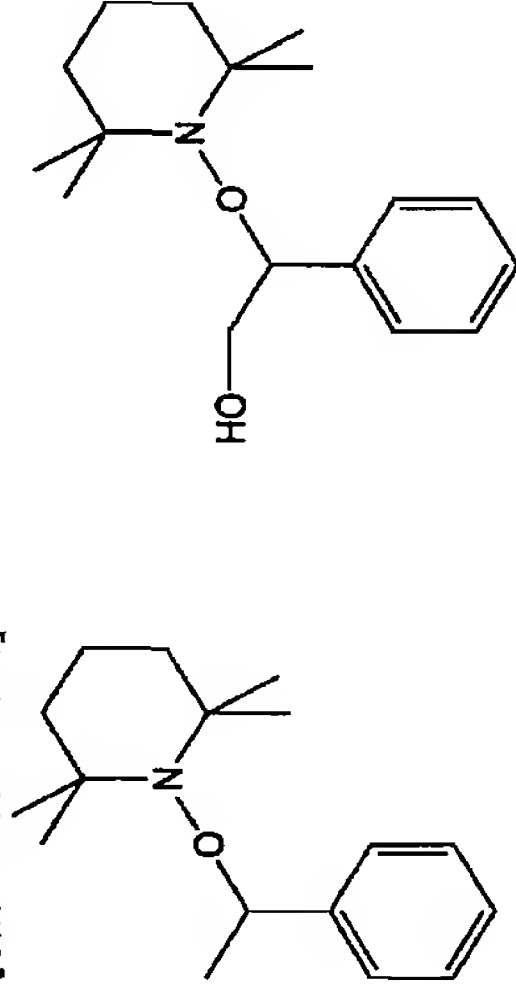
[0038]The above-mentioned radical capping agent is used together with a radical generator. The resultant of a radical capping agent and a radical generator is considered that it becomes a polymerization initiator and the polymerization of an addition condensation nature monomer advances. Although both concomitant use rate in particular is not limited, 0.1-10 mol of radical initiators are suitable to 1 mol of radical capping agents.

[0039]As a radical generator, although various compounds can be used, the peroxide which may generate a radical is preferred under polymerization temperature conditions. Although limitation is not carried out, as this peroxide Benzoyl peroxide, Diacyl peroxide, such as lauroyl peroxide, JIKUMIRU peroxide, Dialkyl peroxide, such as di-t-butyl peroxide, diisopropyl peroxy dicarbonate, There are alkyls perester, such as peroxy carbonates, such as bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxy dicarbonate, t-butyl peroxyoctoate, and t-butyl peroxybenzoate, etc. Especially benzoyl peroxide is preferred. Radical generators, such as a radical generating nature azo compound like azobisisobutyronitrile, can also be used instead of peroxide.

[0040]An alkoxy amine compound as shown in the following figure may be used as an initiator instead of using together a radical capping agent and a radical generator as reported by Macromolecules 1995, 28, and 2993.

[0041]

[Chemical formula 1]



When using an alkoxy amine compound as an initiator, if what has functional groups, such as a hydroxyl group that it is shown in the above figure, is used, the polymer which has a functional group at the end will be obtained. If this is used for the method of this invention, the polymer which has a functional group at the end will be obtained.

[0042]Although polymerization conditions, such as the monomer and solvent which are used by the polymerization using radical scavengers, such as the above-mentioned nitroxide compound, and polymerization temperature, are not limited, they may be the same as that of what is used about the atom transfer radical polymerization explained below.

The more desirable atom-transfer-radical-polymerization method as atom transfer radical polymerization, next living radical polymerization of this invention is explained.

[0043]The organic halogenated compound which has an organic halogenated compound, especially a reactant high carbon-halogen bond in this atom transfer radical polymerization. (For example, the carbonyl compound which has halogen in an alpha position and the compound which has halogen in a benzylic

position), or a sulfonyl halide compound is used as an initiator. If it illustrates concretely, they will be  $C_6H_5-CH_2X$ ,  $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ , and  $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$  (however, inside of upper chemical formula, and  $C_6H_5$  a phenyl group and X chlorine, bromine, or iodine).

$R^1-C(H)(X)-CO_2R^2$ ,  $R^1-C(CH_3)_2(X)-CO_2R^2$ ,  $R^1-C(H)(X)-C(O)R^2$ ,  $R^1-C(CH_3)(X)-C(O)R^2$  (as for the inside of a formula,  $R^1$ , and  $R^2$ , a hydrogen atom or the alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group or an aralkyl group, and X are chlorine, bromine, or iodine),

$R^1-C_6H_4-SO_2X$  (in each of above-mentioned formulas, as for  $R^1$ , a hydrogen atom or the alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group or an aralkyl group, and X are chlorine, bromine, or iodine) etc. is mentioned.

[0044]As an initiator of atom transfer radical polymerization, the organic halogenated compound or sulfonyl halide compound which has functional groups other than the functional group which starts a polymerization can also be used. In such a case, the vinyl-base polymer which has a functional group in one main chain terminal, and has growth terminal structures of atom transfer radical polymerization in the main chain terminal of another side is manufactured. As such a functional group, an alkenyl group, crosslinkable silyl groups, hydroxyl, an epoxy group, an amino group, an amide group, etc. are mentioned.

[0045]What has the structure which it is not limited as an organic halogenated compound which has an alkenyl group, for example, is shown in the general formula 1 is illustrated.

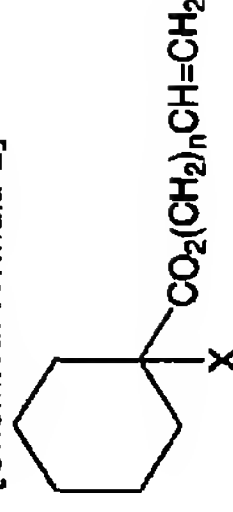


inside of formula, and  $R^3$  — hydrogen or a methyl group,  $R^4$ , and  $R^5$  — hydrogen. Or the univalent alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group, an aralkyl or the thing mutually connected in the other end, and  $R^6$ , -X in which  $C(O)O-$  (ester group),  $-C(O)-$  (keto group) or  $o-$ ,  $m-$ ,  $p$ -phenylene group, and  $R^7$  may include one or more ether bonds by the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-20 is chlorine, bromine, or iodine.

As an example of substituent  $R^4$  and  $R^5$ , hydrogen, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, a butyl group, a pentyl group, a hexyl group, etc. are mentioned.  $R^4$  and  $R^5$  may be connected in the other end, and may form the annular skeleton.

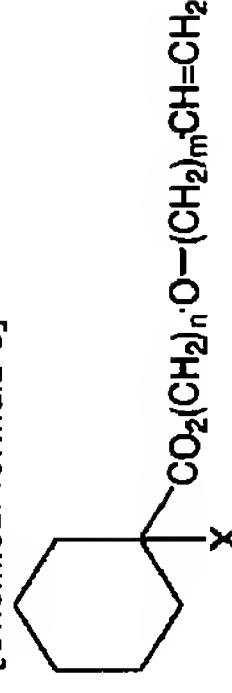
[0046]As an example of an organic halogenated compound shown by the general formula 1 of having an alkenyl group,  $XCH_2C(O)CC[O(CH_2)_nCH=CH_2$  and  $H_3](H)(X)-C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ ,  $(H_3C)_2C(X)-C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$  and  $CH_3CH_2C(H)(X)-C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ , [0047]

[Chemical formula 2]



(In each of above-mentioned formulas, as for X, chlorine, bromine or iodine, and n are the integers of 0-20)  $XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ ,  $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ ,  $(H_3C)_2C(X)-C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$  and  $CH_3CH_2C(H)(X)-C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ , [0048]

[Chemical formula 3]



(As for chlorine, bromine or iodine, and n, in X, in each of above-mentioned formulas, the integer of 1-20 and m are the integers of 0-20)

$o,m,p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ ,  $o,m,p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ ,  $o,m,p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$  (in each of above-mentioned formulas, as for X, chlorine, bromine or iodine, and n are the integers of 0-20),

$o,m,p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=CH_2$ ,  $o,m,p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=CH_2$ ,

O,m,p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (as for chlorine, bromine or iodine, and n, in X, in each of above-mentioned formulas, the integer of 1-20 and m are the integers of 0-20),

o,m,p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, O,m,p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (in each of above-mentioned formulas, as for X, chlorine, bromine or iodine, and n are the integers of 0-20),

o,m,p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, O,m,p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (as for chlorine, bromine or iodine,

and n, in X, in each of above-mentioned formulas, the integer of 1-20 and m are the integers of 0-20),

The compound further shown by the general formula 2 as an organic halogenated compound which has an alkenyl group is mentioned.

H<sub>2</sub>C=C(R<sup>3</sup>)-R<sup>7</sup>-C(R<sup>4</sup>)(X)-R<sup>8</sup>-R<sup>5</sup> (2)

(a formula — inside — R — — three — — R — — four — — R — — five — — R — — seven — — X — the above — the same — R — — eight — — direct coupling - C — (— O —) — O - (ester group) - C(O)-(keto group) or o-, m-, and p-phenylene group are expressed)

Although R<sup>6</sup> is a divalent organic group (one or more ether bonds may be included) of direct coupling or the carbon numbers 1-20, when it is direct coupling, the vinyl group has combined with the carbon which has combined halogen, and it is an allyl halide ghost. In this case, since the carbon-halogen bond is activated by the contiguity vinyl group, there may not necessarily be any necessity of having a C(O) O basis, a phenylene group, etc. as R<sup>8</sup>, and it may be direct coupling. When R<sup>7</sup> is not direct coupling, in order to activate a carbon-halogen bond, as R<sup>8</sup>, a C(O) O basis, C (O) basis, and a phenylene group are preferred.

[0049]If the compound of the general formula 2 is illustrated concretely, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>X, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>X, CH<sub>2</sub>=CHC(H) (X)CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>) C(H) (X)CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC(X)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC(H) (X)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC(H) (X)CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC(H) (X)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> and CH<sub>2</sub>=CHC(H) (X)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C(H) (X)-CO<sub>2</sub>R, CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(H) (X)-CO<sub>2</sub>R, CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(H) (X)-CO<sub>2</sub>R, CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>C(H) (X)-CO<sub>2</sub>R, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>) — <sub>3</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (in each of above-mentioned formulas — X — chlorine, bromine, or iodine.), R can mention the alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group, an aralkyl group, etc.

[0050]If the example of a sulfonyl halide compound of having an alkenyl group is given, o-, m-, p-CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X, o-, m-, p-CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X, o-, m-, p-CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X (in each of above-mentioned formulas),

Chlorine, bromine or iodine, and n are the integers of 0-20, etc. X.

[0051]What has the structure which it is not limited especially as an organic halogenated compound which has the above-mentioned crosslinkable silyl groups, for example, is shown in the general formula 3 is illustrated.

R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>C(X)-R — <sup>6</sup>-R<sup>7</sup>-C(H) (R<sup>3</sup>) CH<sub>2</sub>-[Si(R<sup>9</sup>)<sub>2-b</sub>(Y)<sub>b</sub>]<sub>m</sub>-[Si(R<sup>10</sup>)<sub>3-a</sub>(Y)<sub>a</sub>] (3)

the inside of a formula, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, and X — the above — the same — R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup>, All The alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group, an aralkyl group, Or (R')<sub>3</sub>SiO - (R') is a univalent

hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) three R' being the same and differing — \*\*\*\* — when the Tori ORGANO siloxy group shown is shown and R<sup>9</sup> or two or more R<sup>10</sup> exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis and two or more Y exists, they may be the same and may differ. a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2. m is an integer of 0-19, however, it shall satisfy that it is a+mb>1 — the compound of the general formula 3 is illustrated concretely, if it becomes, XCH<sub>2</sub>C (O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>C(H) (X)C(O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(X)C(O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, XCH<sub>2</sub>C (O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)C(O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, XCH<sub>2</sub>C (O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>C(H) (X)C(O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(X)C(O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (in each of above-mentioned formulas, as for X, chlorine, bromine, iodine, and n are the integers of 0-20),

XCH<sub>2</sub>C (O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>CC(H) (X)C(O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C(X)C(O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)C(O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, XCH<sub>2</sub>C (O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>CC(H) (X)C(O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C(X)C(O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-[Si(CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)C(O) O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Si(CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (as for chlorine, bromine, iodine, and n, in X, in each of above-mentioned formulas, the integer of 1-20 and m are the integers of 0-20),

o,m,p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (in each of above-mentioned formulas, X is chlorine, bromine, or iodine) etc. are mentioned.

[0052]What has further the structure shown by the general formula 4 as an organic halogenated compound which has the above-mentioned crosslinkable silyl groups is illustrated.

(R<sup>10</sup>)<sub>3-a</sub>(Y)<sub>a</sub>Si-[OSi(R<sup>9</sup>)<sub>2-b</sub>(Y)<sub>b</sub>]<sub>m</sub>-CH<sub>2</sub>-C(H) (R<sup>3</sup>)-R<sup>7</sup>-C(R<sup>4</sup>)(X)-R<sup>8</sup>-R<sup>5</sup> (4)

(The inside of a formula, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, a, b, m, X, and Y are the same as the above) If such a compound is illustrated concretely, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(H) (X)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(H) (X)-CO<sub>2</sub>R, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(H) (X)-CO<sub>2</sub>R, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(H) (X)-CO<sub>2</sub>R, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(H) (X)-CO<sub>2</sub>R, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(H) (X)-CO<sub>2</sub>R, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H) (X)-CO<sub>2</sub>R, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H) (X)-CO<sub>2</sub>R, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>C(H) (X)-CO<sub>2</sub>R, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H) (X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (in each of above-mentioned formulas), As for chlorine, bromine or iodine, and R, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group, an aralkyl group, etc. are mentioned X.

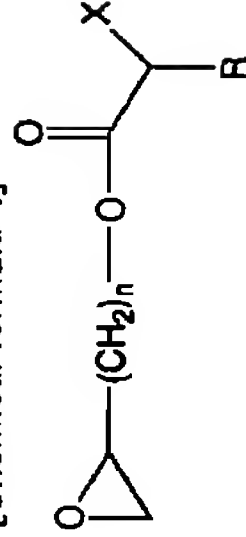
[0053]It is not limited especially as an organic halogenated compound with the above-mentioned hydroxyl, or a sulfonyl halide compound, but the following is illustrated. HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OC(O) C (H) and (R) (X) (in each of above-mentioned formulas) X, chlorine, bromine or iodine, and R are not limited especially as an organic halogenated compound with the integer above-mentioned amino group of 1-20, or a sulfonyl halide compound, but, as for a hydrogen atom or the alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group, an aralkyl group, and n, the following is illustrated.

H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OC(O) C (H) and (R) (X)

in each of above-mentioned formulas — X — chlorine, bromine or iodine, and R — a hydrogen atom or the alkyl group of the carbon numbers 1-20. An aryl group, an aralkyl group, and n are not limited especially as an organic halogenated compound with the integer above-mentioned epoxy group of 1-20, or a sulfonyl halide compound, but the following is illustrated.

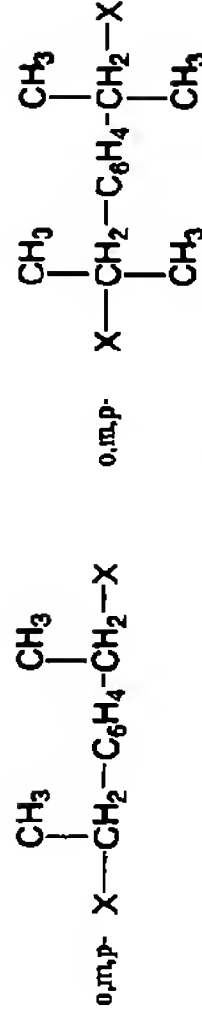
[0054]

[Chemical formula 4]

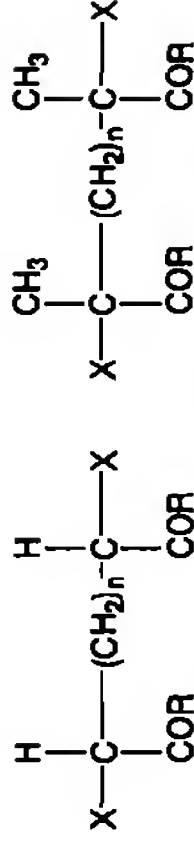
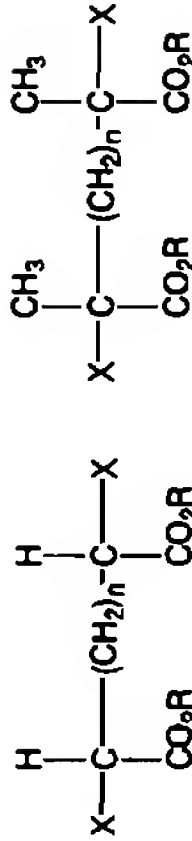


in each of above-mentioned formulas — X — chlorine, bromine or iodine, and R — a hydrogen atom or the alkyl group of the carbon numbers 1-20. As for an aryl group, an aralkyl group, and n, in order to obtain the polymer which has two or more terminal structures of integer this invention of 1-20 in 1 intramolecular, it is preferred that an organic halogenated compound with the two or more starting points or a sulfonyl halide compound uses as an initiator. If it illustrates concretely, [0055]

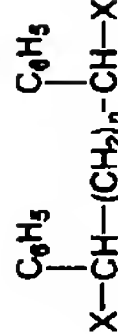
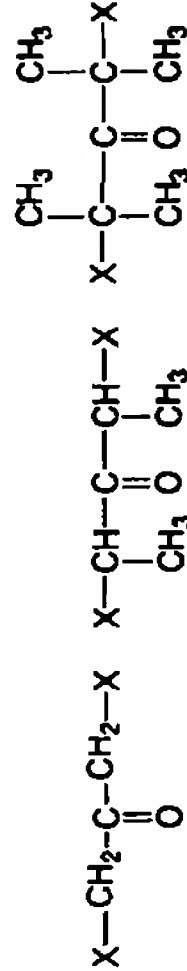
[Chemical formula 5]



(式中、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

[0056]

[Chemical formula 6]

\*\* is raised.

[0057]As a vinyl system monomer used in this polymerization, there are no restrictions in particular and all already illustrated things can be used conveniently.

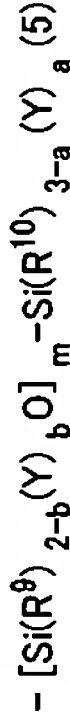
[0058]Although not limited especially as a transition metal complex used as a polymerization catalyst, it is a metal complex complex which uses the 7th fellows of the periodic table, eight fellows, nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal preferably. As a desirable thing, a complex of zerovalent copper, univalent copper, a divalent ruthenium, divalent iron, or divalent nickel is mentioned. Especially, a copper complex is preferred. If a univalent copper compound is illustrated concretely, they will be a cuprous chloride, the first copper of bromination, a cuprous iodide, a cuprous cyanide, copper I oxide, the first copper of perchloric acid, etc. When using a copper compound, in order to improve catalytic activity 2,2'-bipyridyl and its derivative, Ligands, such as polyamine, such as a 1,10-phenanthroline and its derivative, tetramethylethylenediamine, pentamethyl diethylenetriamine, and hexamethyl tris(2-aminoethyl) amine, are added. A trisphenyl phosphine complex (RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) of divalent ruthenium chloride is also preferred as a catalyst. When using a ruthenium compound as a catalyst, aluminum alkoxides are added as an activator. A screw triphenyl phosphine complex of divalent iron (FeCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). A screw triphenyl phosphine complex (NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) of divalent nickel and a screw tributyl phosphine complex (NiBr<sub>2</sub>(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) of divalent nickel are also preferred as a catalyst.

[0059]A polymerization can be performed in a non-solvent or various kinds of solvents. As a kind of solvent,

hydrocarbon system solvents, such as benzene and toluene, diethylether, Halogenated hydrocarbon system solvents, such as ether system solvents, such as a tetrahydrofuran, a methylene chloride, and chloroform, Ketone solvent, such as acetone, methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, Methanol, ethanol, propanol, isopropanol, n-butyl alcohol, Alcoholic solvent, such as tert-butyl alcohol, acetonitrile, Carbonate system solvents, such as ester solvent, such as nitrile system solvents, such as propionitrile and benzonitrile, ethyl acetate, and butyl acetate, ethylene carbonate, and propylene carbonate, etc. are mentioned, and it can be independent, or two or more sorts can be mixed, and it can use. Although limitation is not carried out, a polymerization can be performed in 0 \*\* - 200 \*\*, and it is 50-150 \*\* preferably. As a cross-linking functional group of <functional group> vinyl-base polymer (I), although limitation is not carried out, crosslinkable silyl groups, an alkenyl group, a hydroxyl group, an amino group, the carbon-carbon double bond of polymerization nature, an epoxy group, etc. are preferred.

[0060]These functional groups are explained below.

As crosslinkable silyl groups of crosslinkable-silyl-groups this invention, it is the general formula 5;



[Each of R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> among a formula The alkyl group of the carbon numbers 1-20, The aryl group of the carbon numbers 6-20, the aralkyl group of the carbon numbers 7-20, or (R')<sub>3</sub>SiO - (R') is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) three R' being the same and differing --- \*\*\*\* --- when the Tori ORGANO siloxy group shown is shown and R<sup>9</sup> or two or more R<sup>10</sup> exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis and two or more Y exists, they may be the same and may differ. a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2. m is an integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is a+mb>=1. The basis expressed with] is raised.

[0061]As a hydrolytic basis, the basis for which a hydrogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, a KETOKISHI mate group, an amino group, an amide group, an aminooxy group, a sulfhydryl group, an alkenyloxy group, etc. are generally used, for example is raised. Among these, although an alkoxy group, an amide group, and an aminooxy group are preferred, the point of hydrolysis nature being mild and being easy to deal with it to especially an alkoxy group is preferred.

[0062]A hydrolytic basis and a hydroxyl group can be combined with one silicon atom in the 1-3 ranges, and (a+sigmab) has 1-5 preferred ranges. When a hydrolytic basis and a hydroxyl group join together in [ two or more ] crosslinkable silyl groups, they may be the same and may differ. Although the silicon atom which forms crosslinkable silyl groups is one or more pieces, in the case of the silicon atom connected by the siloxane bond etc., it is preferred that they are 20 or less pieces. In particular, it is general formula 6-Si(R<sup>10</sup>)

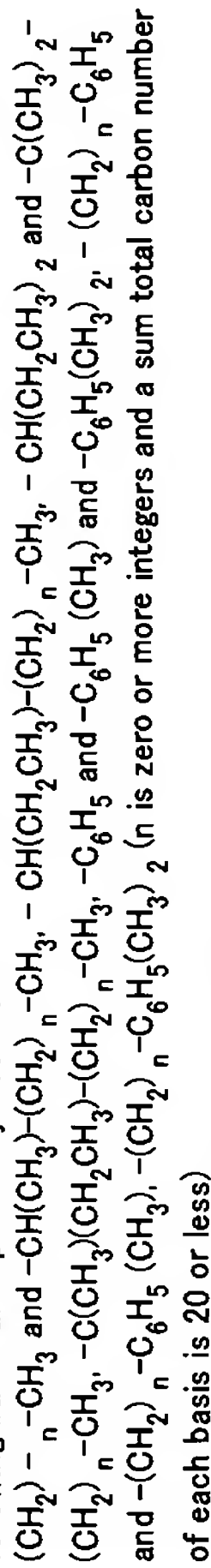


(R<sup>10</sup>, Y, and a are the same as the above among a formula.) --- since the crosslinkable silyl groups expressed is easy to receive, it is preferred.

As for the alkenyl group in alkenyl-group this invention, although limitation is not carried out, it is preferred that it is what is expressed with the general formula 7.



(Inside of formula and R<sup>11</sup> is a hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20) In the general formula 7, R<sup>11</sup> is a hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20, and the following bases are specifically illustrated.



Among these, a hydrogen atom is preferred.

[0063]Although limitation is not carried out, it is preferred that the alkenyl group of polymer (I) is not activated with the carbonyl group, alkenyl group, and aromatic ring which carry out conjugate to the carbon-carbon double bond.

[0064]Although the coupling case in particular of the main chain of an alkenyl group and a polymer is not limited, it is preferred to be combined via carbon-carbon bonding, an ester bond, an ester bond, carbonate combination, an amide bond, a urethane bond, etc.

As an amino group in amino\_group this invention, although limitation is not carried out, it is -NR<sup>12</sup> (R<sup>12</sup> is a

univalent organic group of hydrogen or the carbon numbers 1-20, and) two R<sup>12</sup> may be mutually the same, and may differ, and may be mutually connected in the other end, and may form cyclic structure --- although mentioned -(NR<sup>12</sup>)<sub>3</sub>\*X<sup>-</sup> (R<sup>12</sup> is the same as the above.) X<sup>-</sup> is an opposite anion. Even if it is the ammonium salt shown, it is satisfactory in any way. R<sup>12</sup> is a univalent organic group of hydrogen or the carbon numbers 1-20 among the above-mentioned formula, for example, hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the aryl group of the carbon numbers 6-20, the aralkyl group of the carbon numbers 7-20, etc. are mentioned. Two R<sup>12</sup> may be mutually the same and may differ. In the other end, it may connect mutually and cyclic structure may be formed.

The basis which has a carbon-carbon double bond of the carbon-carbon double bond polymerization nature of polymerization nature is general formula 8:-OC(O)C(R<sup>13</sup>)=CH<sub>2</sub> (8) preferably.

(R<sup>13</sup> expresses the organic group of hydrogen or the monovalence of the carbon numbers 1-20 among a formula.) --- it is a basis expressed and R<sup>13</sup> is hydrogen or a basis which is a methyl group still more preferably.

[0065]Although it is not limited especially as an example of R<sup>13</sup>, for example, -H and -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n expresses integer of 2-19), and -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> and -CH<sub>2</sub>OH, -CN, etc. are mentioned in the general formula 8. It is desirable. - It is H and -CH<sub>3</sub>.

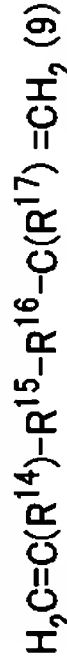
Although the functional group introducing method to vinyl-base polymer (I) of this invention is explained below to a <functional group introducing method>, it is not limited to this.

[0066]First, how to introduce crosslinkable silyl groups, an alkenyl group, and a hydroxyl group by end functional group conversion is described. Since these functional groups can serve as a precursor mutually, an order which goes back from crosslinkable silyl groups describes.

[0067]As a synthesizing method of the vinyl-base polymer which it has at least one piece, crosslinkable silyl groups, (A) The hydrosilane compound which has crosslinkable silyl groups in the vinyl-base polymer which has at least one alkenyl group. By the method (C) radical polymerization which makes the compound which has in a monad a basis which can react to crosslinkable silyl groups and a hydroxyl group like an isocyanate group react to the vinyl-base polymer which has at least one method (B) hydroxyl group made to add under hydrosilylation catalyst existence. When compounding a vinyl-base polymer by the method (D) radical polymerization to which the compound it has a compound, and the alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature in one molecule is made to react when compounding a vinyl-base polymer, Method; etc. to which the compound which has stable carbanion with crosslinkable silyl groups in one molecule in the vinyl-base polymer which has at least one high carbon-halogen bond of method (E) reactivity which uses the chain transfer agent which has crosslinkable silyl groups is made to react are raised.

[0068]The vinyl-base polymer which has at least one alkenyl group used by the method of (A) is obtained by various methods. Although a synthesizing method is illustrated below, it is not necessarily limited to these.

[0069](A-a) A method to which the compound it has a compound and an alkenyl group of polymerization nature and a low alkenyl group of polymerization nature in a monad which is mentioned, for example to the following general formula 9 when compounding a vinyl-base polymer by a radical polymerization is made to react as the 2nd monomer.



(R<sup>14</sup> shows hydrogen or a methyl group among a formula, R<sup>15</sup> shows -C(O)O- or o-, m-, and p-phenylene group, and R<sup>16</sup> may show the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-20, and may include one or more ether bonds.) R<sup>17</sup> shows hydrogen or the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the aryl group of the carbon numbers 6-20, or the aralkyl group of the carbon numbers 7-20.

Although there is no restriction at the stage to which the compound it has a compound and an alkenyl group of polymerization nature and a low alkenyl group of polymerization nature in a monad is made to react, it is especially living radical polymerization, When it expects rubber character, it is preferred to make it react as the 2nd monomer after the telophase of a polymerization reaction or the ending reaction of a predetermined monomer.

[0070](A-b) When compounding a vinyl-base polymer by living radical polymerization, A method to which the compound which has at least two low alkenyl groups of polymerization nature, such as 1,5-hexadiene, 1,7-octadien, and 1,9-decadiene, for example is made to react after the telophase of a polymerization reaction,

or the ending reaction of a predetermined monomer.

[0071](A-c) How to make various kinds of organic metallic compounds which have an alkenyl group like organic tin, such as allyl tributyl tin and allyl trioctyl tin, for example react to the vinyl-base polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, and to replace halogen by it.

[0072](A-d) How to make the stabilization carbanion which has an alkenyl group which is mentioned to the general formula 10 react to the vinyl-base polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, and to replace halogen by it.



inside of formula, and  $R^{17}$  --- the above --- the same --- both  $R^{18}$  and  $R^{19}$  are electron withdrawing groups which stabilize carbanion  $C^-$ , or, in one side, another side shows hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1-10, or a phenyl group by said electron withdrawing group.  $R^{20}$  may show the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-10, and may include one or more ether bonds.  $M^+$  shows alkali metal ion or the 4th class ammonium ion.

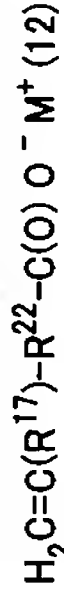
As an electron withdrawing group of  $R^{18}$  and  $R^{19}$ , especially the thing that has the structure of  $-CO_2R$ ,  $-C(O)R$ , and  $-CN$  is preferred.

[0073](A-e) To the vinyl-base polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond. For example, make the metal simple substance or organic metallic compound like zinc act, and a eno rate anion is prepared, How to make after an appropriate time react to the electrophilicity compound which has alkenyl groups, such as an alkenyl-group content compound which has a leaving group like halogen or an acetyl group, a carbonyl compound which has an alkenyl group, an isocyanate compound which has an alkenyl group, and acid halide which has an alkenyl group.

[0074](A-f) How to make the oxy anion or carboxylate anion which has an alkenyl group as shown, for example in the general formula (11) or (12) react to the vinyl-base polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, and to replace halogen by it.



( $R^{17}$  and  $M^+$  are the same as the above among a formula.)  $R^{21}$  may include one or more ether bonds by the divalent organic group of the carbon numbers 1-20.



( $R^{17}$  and  $M^+$  are the same as the above among a formula.) It is mentioned that  $R^{22}$  may include one or more ether bonds by the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-20 etc.

[0075]The synthetic method of the vinyl-base polymer which has at least one above-mentioned reactant high carbon-halogen bond uses the above organic halogenated compounds etc. as an initiator, and although the atom-transfer-radical-polymerization method which makes a transition metal complex a catalyst is mentioned, it is not necessarily limited to these.

[0076]Although the vinyl-base polymer which has at least one alkenyl group is possible also for obtaining from the vinyl-base polymer which has at least one hydroxyl group and can use the method of illustrating below, it is not necessarily limited to these. How to make a base like sodium methoxide (A-g) act on the hydroxyl group of the vinyl-base polymer which has at least one hydroxyl group, and make it react to an alkenyl-group content halogenide like an allyl chloride.

[0077](A-h) A method to which alkenyl-group content isocyanate compounds, such as an allylisocyanate, are made to react.

[0078](A-i) A method (meta) to which alkenyl-group content acid halide like acrylic acidchloride is made to react under base existence, such as pyridine.

[0079](A-j) Method, etc. which make alkenyl-group content carboxylic acid, such as acrylic acid, react under existence of an acid catalyst are mentioned.

[0080]When halogen does not participate in the method of introducing an alkenyl group like this invention (A-a) (A-b) directly, it is preferred to compound a vinyl-base polymer using a living-radical-polymerization method. The method of of the point that control is easier to (A-b) is still more preferred.

[0081]When introducing an alkenyl group by changing halogen of the vinyl-base polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, The organic halogenated compound which has at least one reactant high carbon-halogen bond, Or it is preferred to use the vinyl-base polymer which is obtained by using a sulfonyl halide compound as an initiator and carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst (atom-transfer-radical-polymerization

method) and which has at least one reactant high carbon-halogen bond at the end. The method of of the point that control is easier to (A-f) is still more preferred.

[0082]Although there is no restriction in particular as a hydrosilane compound which has crosslinkable silyl groups, if a typical thing is shown, the compound shown by the general formula 13 will be illustrated.



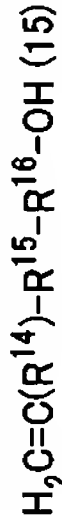
[Each of  $R^9$  and  $R^{10}$  among a formula The alkyl group of the carbon numbers 1-20, The aryl group of the carbon numbers 6-20, the aralkyl group of the carbon numbers 7-20, or ( $R'$ ) $_3SiO$  - ( $R'$ ) is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) three  $R'$  being the same and differing --- \*\*\*\* --- when the Tori ORGANO siloxy group shown is shown and  $R^9$  or two or more  $R^{10}$  exist, they may be the same and may differ. When  $Y$  shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis and two or more  $Y$  exists, they may be the same and may differ. a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2. m is an integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is  $a+mb \geq 1$ . } It is general formula 14  $H-Si(R^{10})_{3-a}(Y)_a$  (14) especially also in these hydrosilane compound.

the compound which has a cross-linking group shown by (the inside of a formula,  $R^{10}$ ,  $Y$ , and a are the same as the above) --- acquisition --- it is desirable from an easy point.

[0083]When making the hydrosilane compound which has the above-mentioned crosslinkable silyl groups add to an alkenyl group, a transition metal catalyst is usually used. The thing which, for example, made carriers, such as a platinum simple substance, alumina, silica, and carbon black, distribute a platinum solid as a transition metal catalyst, A complex with chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, aldehyde, ketone, etc., a platinum-olefin complex, and a platinum (0)-divinyl tetramethyl disiloxane complex are mentioned. As an example of catalysts other than a platinum compound,  $RhCl(PPh_3)_3$ ,  $RhCl_3$ ,  $RuCl_3$ ,  $IrCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $PdCl_2-H_2O$ ,  $NiCl_2$ ,  $TiCl_4$ , etc. are mentioned.

[0084](B) And the manufacturing method of the vinyl-base polymer which has at least one hydroxyl group used by the method of (A-g) - (A-j) is not limited to these methods, although the following methods are illustrated.

[0085](B-a) A method to which the compound it has a compound, and the alkenyl group and hydroxyl group of polymerization nature in a monad which is mentioned, for example to the following general formula 15 when compounding a vinyl-base polymer by a radical polymerization is made to react as the 2nd monomer.



(The inside of a formula,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , and  $R^{16}$  are the same as the above)

Although there is no restriction at the stage to which the compound it has a compound, and the alkenyl group and hydroxyl group of polymerization nature in a monad is made to react, it is especially living radical polymerization, and when it expects rubber character, it is preferred to make it react as the 2nd monomer after the telophase of a polymerization reaction or the ending reaction of a predetermined monomer.

[0086](B-b) A method to which 10-UNDESE Norian, 5-hexenol, and alkenyl alcohol like allyl alcohol are made to react after the telophase of a polymerization reaction, or the ending reaction of a predetermined monomer for example when compounding a vinyl-base polymer by living radical polymerization.

(B-c) For example, the method of carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer, using so much a hydroxyl group content chain transfer agent like the hydroxyl group content polysulfide shown in JP,5-262808,A.

(B-d) For example, the method of carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer using hydrogen peroxide or a hydroxyl group content initiator as shown in JP,6-239912,A and JP,8-283310,A.

(B-e) For example, the method of carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer, using alcohols as shown in JP,6-116312,A superfluously.

(B-f) For example, the method of introducing a hydroxyl group into an end by making halogen of the vinyl-base polymer which has a reactant high carbon-halogen bond in at least one piece react to hydrolysis or hydroxyl group-containing compound by a method as shown in JP,4-132706,A etc.

(B-g) How to make the stabilization carbanion which has a hydroxyl group which is mentioned to the general formula 16 react to the vinyl-base polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, and to replace halogen by it



(It is the same as the inside of a formula, and  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  and \*\*\*\*\*)

As an electron withdrawing group of  $R^{18}$  and  $R^{19}$ , especially the thing that has the structure of  $-\text{CO}_2R$ ,  $-\text{C}(\text{O})R$ , and  $-\text{CN}$  is preferred.

[0087](B-h) How to, make the metal simple substance or organic metallic compound like zinc act on the vinyl-base polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond for example, to prepare a eno rate anion, and to make aldehyde or ketone react to after an appropriate time.

[0088](B-i) How to make the oxy anion or carboxylate anion which has a hydroxyl group as shown, for example in the general formula 17 or 18 react to the vinyl-base polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, and to replace halogen by it.



(The inside of a formula,  $\text{R}^{21}$ , and  $\text{M}^+$  are the same as the above)



(The inside of a formula,  $\text{R}^{22}$ , and  $\text{M}^+$  are the same as the above)

(B-j) A method to which the compound which has the low alkenyl group and hydroxyl group of polymerization nature in a monad is made to react as the 2nd monomer after the telophase of a polymerization reaction, or the ending reaction of a predetermined monomer when compounding a vinyl-base polymer by living radical polymerization.

[0089]Although not limited especially as such a compound, the compound etc. which are shown in the general formula 19 are mentioned.



( $\text{R}^{14}$  and  $\text{R}^{21}$  are the same as that of what was mentioned above among a formula.)

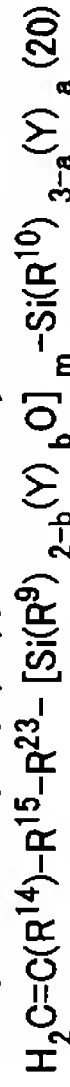
Although not limited especially as a compound shown in the above-mentioned general formula 19, since it says that acquisition is easy, 10-UNDESE Norian, 5-hexenol, and alkenyl alcohol like allyl alcohol are preferred. \*\* is mentioned.

[0090]When halogen does not participate in the method of introducing a hydroxyl group like (B-a) - (B-e), and (B-j) in this invention directly, it is preferred to compound a vinyl-base polymer using a living-radical-polymerization method. The method of of the point that control is easier to (B-b) is still more preferred.

[0091]When introducing a hydroxyl group by changing halogen of the vinyl-base polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, . Obtain by using an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound as an initiator, and carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst (atom-transfer-radical-polymerization method). It is preferred to use for an end the vinyl-base polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond. The method of of the point that control is easier to (B-i) is still more preferred.

[0092]As a compound which has in a monad a basis which can react to crosslinkable silyl groups and a hydroxyl group like an isocyanate group. For example, gamma-isocyanate propyltrimethoxysilane, gamma-isocyanate propylmethyl dimethoxysilane, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, etc. are mentioned, and the catalyst of a urethane-ized reaction generally known as occasion demands can be used.

[0093]What is shown as a compound having the alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature, for example with the following general formulas 20, such as trimethoxysilylpropyl (meta) acrylate and methyl dimethoxy silyl propyl (meta) acrylate, is mentioned into the monad used by the method of (C).



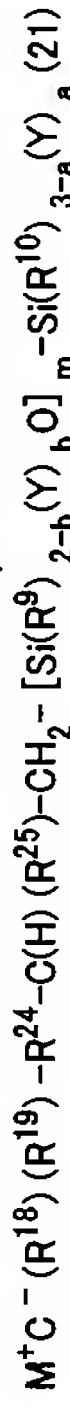
( $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{a}$ ,  $\text{b}$ , and  $\text{m}$  are the same as the above among a formula.)  $\text{R}^{23}$  may include one or more ether bonds by the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-20.

Especially although there is no restriction in particular at the stage to which the compound it has a compound, and the alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature in a monad is made to react, it is living radical polymerization, When it expects rubber character, it is preferred to make it react as the 2nd monomer after the telophase of a polymerization reaction or the ending reaction of a predetermined monomer. The hydrosilane etc. which have the mercaptan which has crosslinkable silyl groups and crosslinkable silyl groups which are used by the chain transfer agent method of (D), and which are shown in JP,3-14068,B and JP,4-55444,B as a chain transfer agent which has crosslinkable silyl groups are mentioned.

[0094]A synthetic method of a vinyl-base polymer which has at least one above-mentioned reactant high carbon-halogen bond used by a method of (E) uses the above organic halogenated compounds etc. as an initiator, and although an atom-transfer-radical-polymerization method which makes a transition metal complex a catalyst is mentioned, it is not necessarily limited to these. What is shown by the general formula

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web\\_cgi\\_cjic?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_cjic?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...) 2011/02/17

21 as a compound having crosslinkable silyl groups and stabilization carbanion is mentioned into a monad.



(It is the same as  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{18}$ ,  $\text{R}^{19}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{a}$ ,  $\text{b}$ ,  $\text{m}$ , and \*\*\*\*\*) among a formula.)  $\text{R}^{25}$  in which  $\text{R}^{24}$  may include one or more ether bonds by a divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-10 shows hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-10, an aryl group of the carbon numbers 6-10, or an aralkyl group of the carbon numbers 7-10.

As an electron withdrawing group of  $\text{R}^{18}$  and  $\text{R}^{19}$ , especially the thing that has the structure of  $-\text{CO}_2R$ ,  $-\text{C}(\text{O})R$ , and  $-\text{CN}$  is preferred.

The vinyl-base polymer which has a reactive functional group at the end in epoxy group this invention manufactures a vinyl-base polymer by polymerizing the following process:(1) vinyl system monomers by a living-radical-polymerization method, although limitation is not carried out.;

(2); to which the compound with which continue and it has a compound and a reactive functional group and an ethylenic unsaturation group is made to react — it is manufactured by things.

[0095]In atom transfer radical polymerization, allyl alcohol is made to react at the telophase of a

polymerization, and the method of making it epoxy-ring-ize by the hydroxyl group and a halogen group is also mentioned after that

The following processes are mentioned as a method of manufacturing the vinyl-base polymer which has an amino group amino group in at least one main chain terminal.

(1) Manufacture the vinyl-base polymer which has a halogen group in at least one main chain terminal, and change (2) end halogen into the substituent which has an amino group using an amino group containing compound.

[0096]Especially as a substituent which has an amino group, although not limited, the basis shown in the general formula 22 is illustrated.



( $\text{R}^{26}$  expresses among a formula the divalent organic group of the carbon numbers 1-20 which may include one or more ether bonds or ester bonds.)  $\text{R}^{12}$  is a univalent organic group of hydrogen or the carbon numbers 1-20, and two  $\text{R}^{12}$  may be mutually the same, and may differ, and may be mutually connected in the other end, and may form cyclic structure.

It is a divalent organic group of the carbon numbers 1-20 in which  $\text{R}^{26}$  may include one or more ether bonds or ester bonds in the above-mentioned general formula 22. For example, although the alkylene group of the carbon numbers 1-20, the allylene group of the carbon numbers 6-20, the aralkylene group of the carbon numbers 7-20, etc. are mentioned,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}^{27}-\text{C}_6\text{H}_4$  expresses among a formula the divalent organic group of the carbon numbers 1-14 in which a phenylene group and  $\text{R}^{27}$  may include direct coupling, one or more ether bonds, or an ester bond.)

Or  $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{28}-$  ( $\text{R}^{28}$  expresses among a formula the divalent organic group of the carbon numbers 1-19 which may include direct coupling, one or more ether bonds, or an ester bond.) is preferred.

[0097]An amino group can be introduced into a polymer terminal by changing end halogen of a vinyl-base polymer. Although not limited especially as a substituting method, the nucleophilic substitution which makes an amino group containing compound a nucleophile from the point of being easy to control a reaction is preferred. The compound having the hydroxyl group shown in the general formula 23 as such a nucleophile and an amino group is mentioned.



( $\text{R}^{26}$  expresses among a formula a divalent organic group of the carbon numbers 1-20 which may include one or more ether bonds or ester bonds.)  $\text{R}^{12}$  is a univalent organic group of hydrogen or the carbon numbers 1-20, and two  $\text{R}^{12}$  may be mutually the same, and may differ, and may be mutually connected in the other end, and may form cyclic structure.

In the above-mentioned general formula 23,  $\text{R}^{26}$  is a divalent organic group of the carbon numbers 1-20 which may include one or more ether bonds or ester bonds, for example, an alkylene group of the carbon numbers 1-20, an allylene group of the carbon numbers 6-20, an aralkylene group of the carbon numbers 7-20, etc. are mentioned. In a compound having these hydroxyl groups and amino groups,  $\text{R}^{26}$  is  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}^{27}-$

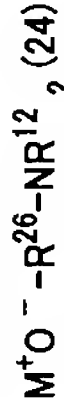
[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web\\_cgi\\_cjic?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_cjic?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...) 2011/02/17

(a phenylene group and R<sup>27</sup> among a formula C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) a divalent organic group of the carbon numbers 1-14 which may include direct coupling, one or more ether bonds, or an ester bond --- expressing --- aminophenols; expressed

-Amino acid; expressed with C(O)-R<sup>28</sup>- (R<sup>28</sup> expresses among a formula a divalent organic group of the carbon numbers 1-19 which may include direct coupling, one or more ether bonds, or an ester bond) is preferred.

[0098]As a concrete compound, ethanalamine;o,m, a p-aminophenol;o,m,p-NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>H; glycine, an alanine, aminobutanoic acid, etc. are mentioned, for example.

[0099]A compound which has an amino group and a oxy anion can also be used as a nucleophile. Although not limited especially as such a compound, a compound shown in the general formula 24 is mentioned, for example.



(R<sup>26</sup> expresses among a formula a divalent organic group of the carbon numbers 1-20 which may include one or more ether bonds or ester bonds.) R<sup>12</sup> is a univalent organic group of hydrogen or the carbon numbers 1-20, and two R<sup>12</sup> may be mutually the same, and may differ, and may be mutually connected in the other end, and may form cyclic structure. M<sup>+</sup> expresses alkali metal ion or the 4th class ammonium ion.

In the above-mentioned general formula 24, M<sup>+</sup> is an opposite cation of a oxy anion and expresses alkali metal ion or the 4th class ammonium ion. As the above-mentioned alkali metal ion, a lithium ion, sodium ion, potassium ion, etc. are mentioned, and they are sodium ion or potassium ion preferably. As the above-mentioned 4th class ammonium ion, tetramethyl ammonium ion, Tetraethyl ammonium ion, trimethyl benzylammonium ion, trimethyl dodecylammonium ion, tetrabutyl ammonium ion, dimethyl piperidinium ion, etc. are mentioned.

[0100]The salt of the aminophenols shown in the general formula 25 from the point which control of a substitution reaction tends to carry out among the compounds having an above-mentioned amino group and oxy anion that acquisition is easy, or the salt of the amino acid shown in the general formula 26 is preferred.



(A phenylene group and R<sup>2</sup> among a formula C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) The divalent organic group of the carbon numbers 1-14 which may include direct coupling, one or more ether bonds, or an ester bond, and R<sup>3</sup> express the divalent organic group of the carbon numbers 1-19 which may include direct coupling, one or more ether bonds, or an ester bond. R<sup>12</sup> is a univalent organic group of hydrogen or the carbon numbers 1-20, and two R<sup>12</sup> may be mutually the same, and may differ, and may be mutually connected in the other end, and may form cyclic structure. M<sup>+</sup> is the same as the above.

The compound which has a oxy anion shown in the general formulas 24-26 is easily obtained by making the compound shown in the general formula 23 act with a basic compound.

[0101]Various kinds of things can be used as a basic compound. When it illustrates, sodium methoxide, a potassium methoxide, a lithium methoxide, A sodium ethoxide, potassium ethoxide, lithium ethoxide, Sodium tert-butoxide, potassium tert-butoxide, Sodium carbonate, potassium carbonate, lithium carbonate, sodium bicarbonate, Sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium hydride, potassium hydride, methyl lithium, ethyllithium, n-butyl lithium, tert-butyl lithium, lithium diisopropylamide, lithium hexa methylidi SHIRAJIDO, etc. are mentioned. 0.5-5 Eq of the amount of the above-mentioned base used is 0.8-1.2 Eq preferably to the above-mentioned precursor, although there is no restriction in particular.

[0102]As a solvent used when making the above-mentioned base react to the above-mentioned precursor, For example, hydrocarbon system solvents, such as benzene and toluene; Diethylether, Ether system solvents, such as a tetrahydrofuran; Halogenated hydrocarbon system solvent; acetone, such as a methylene chloride and chloroform, Ketone solvent, such as methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone; Methanol, Ethanol, propanol, isopropanol, n-butyl alcohol, Alcoholic solvent, such as tert-butyl alcohol; Acetonitrile, Nitrile system solvents, such as propionitrile and benzonitrile; Ethyl acetate, Ester solvent, such as butyl acetate; sulfoxide series solvents, such as amide system solvent; dimethyl sulfoxide, such as carbonate system solvent; dimethylformamides, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, and dimethylacetamide, etc. are mentioned. These can be independent, or can mix two or more sorts, and can be

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web\\_cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...) 2011/02/17

used.

[0103]A compound which has a oxy anion whose M<sup>+</sup> is the 4th class ammonium ion prepares that whose M<sup>+</sup> is alkali metal ion, and is obtained by making the 4th class ammonium halide act on this. As the above-mentioned 4th class ammonium halide, tetramethyl ammonium halide, tetraethyl ammonium halide, trimethyl benzylammonium halide, trimethyl dodecyl ammonium halide, tetrabutyl ammonium halide, etc. are illustrated.

[0104]A thing of various kinds [ solvent / which is used for a substitution reaction of polymer terminal halogen ] may be used. For example, hydrocarbon system solvents, such as benzene and toluene;

Diethylether, Ether system solvents, such as a tetrahydrofuran; Halogenated hydrocarbon system solvent; acetone, such as a methylene chloride and chloroform, Ketone solvent, such as methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone; Methanol, Ethanol, propanol, isopropanol, n-butyl alcohol, Alcoholic solvent, such as tert-butyl alcohol; Acetonitrile, Nitrile system solvents, such as propionitrile and benzonitrile; Ethyl acetate, Ester solvent, such as butyl acetate; sulfoxide series solvents, such as amide system solvent; dimethyl sulfoxide, such as carbonate system solvent; dimethylformamides, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, and dimethylacetamide, etc. are mentioned. These can be independent, or can mix two or more sorts, and can be used.

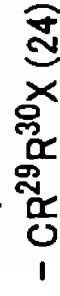
[0105]Reaction temperature can be performed at 0-150 \*\*. Although the amount in particular of amino group containing compound used is not restricted, it is 1-5 Eq to polymer terminal halogen, and is 1-1.2 Eq preferably. In order to accelerate nucleophilic substitution, a basic compound may be added in a reaction mixture. Besides what was already illustrated as such a basic compound, trimethylamine, Polyamine, such as alkylamine; tetramethylethylenediamines, such as triethylamine and tributylamine, and pentamethyl diethylenetriamine; pyridine system compounds, such as pyridine and picoline, etc. are mentioned.

[0106]When an amino group of an amino group containing compound used for nucleophilic substitution affects nucleophilic substitution, protecting by a suitable substituent is preferred. As such a substituent, a benzyloxy-carbonyl group, a tert-butoxy-carbonyl group, 9-fluorenyl methoxycarbonyl group, etc. are illustrated.

[0107]After an azide anion replaces a halogen end of a vinyl-base polymer, a method of returning by LAH etc. is mentioned.

As a method of introducing a carbon-carbon double bond of polymerization nature into polymer (I) of carbon-carbon double bond this invention of polymerization nature, although limitation is not carried out, following methods are mentioned.

\*\* How to manufacture by replacing the halogen group of a vinyl-base polymer with the compound which has a carbon-carbon double bond of radical polymerization nature. A method by the reaction of the vinyl-base polymer which has as an example the structure expressed with the general formula 24, and the compound shown by the general formula 25.



(The basis which combined R<sup>29</sup> and R<sup>30</sup> with the ethylenic unsaturation group of the vinyl system monomer among the formula.) X expresses chlorine, bromine, or iodine.



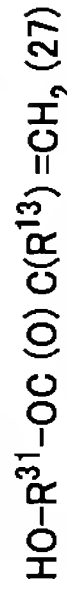
(R<sup>13</sup> expresses hydrogen or the organic group of the carbon numbers 1-20 among a formula.) M<sup>+</sup> expresses an alkaline metal or the 4th class ammonium ion.

\*\* A method by the reaction of the vinyl-base polymer which has a hydroxyl group, and the compound shown by the general formula 26.



(R<sup>13</sup> expresses hydrogen or the organic group of the carbon numbers 1-20 among a formula.) X expresses chlorine, bromine, or a hydroxyl group.

\*\* A method by a reaction with the compound which makes a diisocyanate compound react to the vinyl-base polymer which has a hydroxyl group, and is shown by the residual isocyanate group and the general formula 27.



(R<sup>13</sup> expresses hydrogen or the organic group of the carbon numbers 1-20 among a formula.) R<sup>31</sup> expresses the divalent organic group of the carbon numbers 2-20. These all directions methods are explained in detail below.

[0108]The method of the above-mentioned \*\* is explained.

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web\\_cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...) 2011/02/17

\*\* A method by the reaction of the vinyl-base polymer which has terminal structures expressed with the general formula 24, and the compound shown by the general formula 25.



(The basis which combined  $R^{29}$  and  $R^{30}$  with the ethylenic unsaturation group of the vinyl system monomer among the formula.) X expresses chlorine, bromine, or iodine.



( $R^{13}$  expresses hydrogen or the organic group of the carbon numbers 1-20 among a formula.)  $M^+$  expresses an alkaline metal or the 4th class ammonium ion.

The vinyl-base polymer which has terminal structures expressed with the general formula 24, Although manufactured by the method of using as an initiator the organic halogenated compound mentioned above or a sulfonyl halide compound, and polymerizing a vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst, or the method of polymerizing a vinyl system monomer by making a halogenated compound into a chain transfer agent, it is the former preferably.

[0109]Although not limited especially as a compound expressed with the general formula 25, as an example of  $R^{13}$ , For example,  $-H$  and  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-(CH_2)_nCH_3$  ( $n$  expresses integer of 2-19), and  $-C_6H_5$  and  $-CH_2OH$ ,  $-CN$ , etc. are mentioned, and it is  $-H$  and  $-CH_3$  preferably.  $M^+$  is an opposite cation of a oxy anion and a lithium ion, sodium ion, potassium ion, and the 4th class ammonium ion are mentioned to alkali metal ion and a concrete target as a kind of  $M^+$ . As the 4th class ammonium ion, tetramethyl ammonium ion, Tetraethyl ammonium ion, tetra benzylammonium ion, trimethyl dodecylammonium ion, tetrabutyl ammonium ion, dimethyl piperidinium ion, etc. are mentioned, and they are sodium ion and potassium ion preferably. 1-5 Eq of the amount of oxy anion used of the general formula 25 is 1.0-1.2 Eq still more preferably preferably to a halogen group of the general formula 24. Although limitation in particular is not carried out as a solvent which carries out this reaction, since it is nucleophilic substitution, a polar solvent is preferred. For example, a tetrahydrofuran, dioxane, diethylether, acetone, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, dimethylacetamide, hexamethylphosphoric triamide, acetonitrile, etc. are used. Although temperature which reacts is not limited, generally it is 0-150 \*\*, and in order to hold an end group of polymerization nature, it carries out at room temperature -100 \*\* preferably.

[0110]The method of the above-mentioned \*\* is explained.

\*\* A method by the reaction of the vinyl-base polymer which has a hydroxyl group, and the compound shown by the general formula 26.

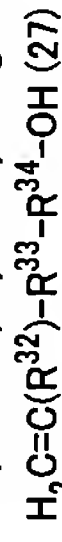


( $R^{13}$  expresses hydrogen or the organic group of the carbon numbers 1-20 among a formula.) X expresses chlorine, bromine, or a hydroxyl group.

Although not limited especially as a compound expressed with the general formula 26, as an example of  $R^{13}$ , For example,  $-H$  and  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-(CH_2)_nCH_3$  ( $n$  expresses integer of 2-19), and  $-C_6H_5$  and  $-CH_2OH$ ,  $-CN$ , etc. are mentioned, and it is  $-H$  and  $-CH_3$  preferably.

[0111]The vinyl-base polymer which it has at the end preferably a hydroxyl group. Although manufactured by the method of using as an initiator the organic halogenated compound mentioned above or a sulfonyl halide compound, and polymerizing a vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst, or the method of polymerizing a vinyl system monomer by making a compound with a hydroxyl group into a chain transfer agent, it is the former preferably. The following methods are illustrated although the method of manufacturing the vinyl-base polymer which has a hydroxyl group by these methods is not limited.

[0112](a) A method to which a compound it has a compound, and an alkenyl group and a hydroxyl group of polymerization nature in a monad expressed with following general formula 27 grade when compounding a vinyl-base polymer by living radical polymerization is made to react as the 2nd monomer.



(Among a formula,  $R^{32}$  may have hydrogen or a preferred methyl group, and may be mutually the same at an organic group of the carbon numbers 1-20, or may differ.)  $R^{33}$  expresses  $-C(O)O-$  (ester group) or  $o-$ ,  $m-$ , or  $p$ -phenylene group.  $R^{34}$  expresses a divalent organic group of the carbon numbers 1-20 which may have direct coupling or one or more ether bonds. As for a thing of an ester group,  $R^{33}$  is [ an acrylate (meta)

system compound and  $R^{33}$  of a thing of a phenylene group ] the compounds of a styrene system.

Although there is no restriction at a stage to which a compound it has a compound, and an alkenyl group and a hydroxyl group of polymerization nature in a monad is made to react, when it expects rubber character especially, it is preferred to make it react as the 2nd monomer after a telophase of a

polymerization reaction or ending reaction of a predetermined monomer.

[0113](b) A method to which a compound which has a low alkenyl group and a hydroxyl group of a

polymerization nature in a monad is made to react as the 2nd monomer after a telophase of a polymerization reaction, or ending reaction of a predetermined monomer when compounding a vinyl-base polymer by living radical polymerization.

[0114]Although not limited especially as such a compound, the compound etc. which are shown in the general formula 28 are mentioned.



( $R^{32}$  is the same as that of what was mentioned above among a formula.)  $R^{35}$  expresses the divalent organic group of the carbon numbers 1-20 which may include one or more ether bonds. Although not limited especially as a compound shown in the above-mentioned general formula 28, Since it says that acquisition is easy, 10-UNDESE Norian, 5-hexenol, and alkenyl alcohol like allyl alcohol are preferred.

(c) By a method which is indicated by JP,H4-132706,A etc. How to introduce a hydroxyl group into an end by making halogen of the vinyl-base polymer which has a carbon-halogen bond which is expressed with the general formula 24 obtained by atom transfer radical polymerization in at least one piece react to hydrolysis or hydroxyl group-containing compound.

(d) How to make the stabilization carbanion which has a hydroxyl group which is mentioned to the general formula 29 react to the vinyl-base polymer which has at least one carbon-halogen bond which is expressed with the general formula 24 obtained by atom transfer radical polymerization, and to replace halogen by it  $M^+C^-(R^{36})(R^{37})-R^{35}-OH$  (29)

( $R^{35}$  is the same as that of what was mentioned above among a formula.) In the electron withdrawing group in which both  $R^{36}$  and  $R^{37}$  stabilize carbanion  $C^-$ , or one side, another side expresses the alkyl group or phenyl group of hydrogen or the carbon numbers 1-10 with the above-mentioned electron withdrawing group. As an electron withdrawing group of  $R^{36}$  and  $R^{37}$ ,  $-CO_2R$  (ester group),  $-C(O)R$  (keto group),  $-CON(R_2)$  (amide group),  $-COSR$  (thioester group),  $-CN$  (nitrile group),  $-NO_2$  (nitro group), etc. are mentioned. The substituent R is an alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group of the carbon numbers 6-20, or an aralkyl group of the carbon numbers 7-20, and is the alkyl group or phenyl group of the carbon numbers 1-10 preferably. Especially as  $R^{36}$  and  $R^{37}$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)R$ , and  $-CN$  are preferred.

(e) To the vinyl-base polymer which has at least one carbon-halogen bond expressed with the general formula 24 obtained by atom transfer radical polymerization. For example, a method of making the metal simple substance or organic metallic compound like zinc act, preparing a eno rate anion, and making aldehyde or ketone react to after an appropriate time.

[0115](f) To the vinyl-base polymer which has halogen of a polymer terminal, and at least one halogen preferably expressed with the general formula 24. How to make the hydroxyl group content carboxylate anion expressed with the hydroxyl group content oxy anion or following general formula 30 grade expressed with following general formula 29 grade react, and to replace the above-mentioned halogen by a hydroxyl group content substituent.



( $R^{35}$  and  $M^+$  are the same as that of what was mentioned above among a formula.)



( $R^{35}$  and  $M^+$  are the same as that of what was mentioned above among a formula.)

When halogen does not participate in the method of introducing a hydroxyl group like (a) - (b) in this invention directly, the method of (b) is still more preferred from the point that control is easier.

[0116]When introducing a hydroxyl group by changing halogen of the vinyl-base polymer which has at least one carbon-halogen bond like (c) - (f), the method of (f) is still more preferred from the point that control is easier.

[0117]The method of the above-mentioned \*\* is explained.

\*\* A method by a reaction with the compound which makes a diisocyanate compound react to the vinyl-base polymer which has a hydroxyl group, and is shown by the residual isocyanate group and the general

formula 31.



(R<sup>13</sup> expresses hydrogen or the organic group of the carbon numbers 1–20 among a formula.) R<sup>31</sup> expresses the divalent organic group of the carbon numbers 2–20.

Although not limited especially as a compound expressed with the general formula 31, as an example of R<sup>13</sup>, For example, –H and –CH<sub>3</sub>, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, –(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n expresses integer of 2–19), and –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> and –CH<sub>2</sub>OH, –CN, etc. are mentioned, and it is –H and –CH<sub>3</sub> preferably. 2-hydroxypropyl methacrylate is mentioned as a concrete compound.

[0118]The vinyl-base polymer which has a hydroxyl group at the end is as above-mentioned.

[0119]Although a diisocyanate compound in particular is not limited, each publicly known thing can be conventionally used for it. For example, toluylene di-isocyanate, 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate, Hexamethyl diisocyanate, xylylene diisocyanate, meta-xylylene diisocyanate, Isocyanate compound [ such as 1,5-naphthalene diisocyanate, hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, hydrogenation toluylene di-isocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, and isophorone diisocyanate, ]; etc. can be mentioned. These can be used alone and also they can also use two or more sorts together. Block isocyanate may be used.

[0120]In order to employ more outstanding weatherability efficiently, it is preferred to use a diisocyanate compound which does not have aromatic rings, such as hexamethylene di-isocyanate and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, as a polyfunctional isocyanate compound (b), for example.

Saturated hydrocarbon system polymer (II) which has a cross-linking group of < <saturated hydrocarbon system polymer (III)>> this invention can be independent, or can be used together two or more sorts.

A main chain of saturated hydrocarbon system polymer (II) of <main chain> this invention is a polymer which does not contain substantially carbon-carbon unsaturated bonds other than an aromatic ring, for example, polyethylene, polypropylene, polyisobutylene, hydrogenation polybutadiene, hydrogenation polyisoprene, etc. are raised.

[0121]A main chain of saturated hydrocarbon system polymer (II) of this invention, (1). [ whether an olefinic compound of the carbon numbers 1–6, such as ethylene, propylene, 1-butene, and isobutylene, is polymerized as a main monomer, and ] (2) Homopolymerization or after carrying out copolymerization or carrying out copolymerization of the above-mentioned olefinic compound, can obtain diene series, such as butadiene and isoprene, by a method of hydrogenating, but. Since an isobutylene system polymer and a hydrogenation polybutadiene system polymer tend to introduce a functional group into an end, and tend to control a molecular weight and can increase the number of end functional groups, they are preferred.

[0122]All the monomeric units may be formed from the isobutylene unit, and an isobutylene system polymer, It is [ in an isobutylene system polymer ] desirable, and the monomeric unit which has isobutylene and copolymeric may be especially contained in 10% or less of range preferably 30% or less still more preferably 50% or less (it is below the sameweight %). As such a monomer component, the olefin of the carbon numbers 4–12, vinyl ether, an aromatic vinyl compound, vinylsilane, and arylsilane are raised, for example. As such a copolymer component, for example 1-butene, 2-butene, A 2-methyl 1-butene, a 3-methyl 1-butene, a pentene, 4-methyl 1-pentene, A hexene, a vinylcyclohexene, the methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, Isobutyl/vinyl ether, styrene, alpha-methylstyrene, dimethylstyrene, Monochlorostyrene, dichlorostyrene, beta-pinene, indene, vinyl trichlorosilane, Vinyl methyl/di chlorosilicane, vinyldimethylchlorosilicane, vinyldimethylmethoxysilane, Vinyl trimethylsilane, divinyl dichlorosilane, divinyl dimethoxysilane, Divinyl dimethylsilane, the 1,3-divinyl 1, 1, and 3, 3-tetramethyl disiloxane, Bird vinylmethylsilane, a tetravinyl silane, allyltrichlorosilane, Allyl methyl/di chlorosilicane, allyldimethylchlorosilicane, allyldimethyl methoxysilane, allyl trimethylsilane, diaryl dichlorosilane, diaryl dimethoxysilane, diaryl dimethylsilane, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane etc. are raised.

[0123]As a monomer which has isobutylene and copolymeric, if vinylsilane and arylsilane are used, the basis which silicon content increases and can act as a silane coupling agent will increase, and the adhesive property of the constituent obtained will improve. Other monomeric units may be made to contain besides the monomeric unit used as the main ingredients like the case of the above-mentioned isobutylene system polymer in a hydrogenation polybutadiene system polymer or other saturated hydrocarbon system polymers. [0124]To the main chain of saturated hydrocarbon system polymer (II) of this invention. A monomeric unit in which an after-polymerization double bond like polyene compounds, such as butadiene and isoprene, remains in the range in which the purpose of this invention is attained may be made to contain in 1% or less of range 5 more% or less 10% or less especially preferably in small quantities. As for the number average molecular

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web\\_cgi\\_ejje?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...) 2011/02/17

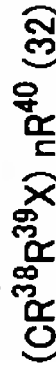
weight of an isobutylene system polymer or a hydrogenation polybutadiene system polymer, it is preferred a saturated hydrocarbon system polymer and that it is 500 to about 50,000, and it is preferably preferred from points — it is especially easy to deal with about 1,000 to 30,000 thing [ it is liquefied and ] which is, carries out and has mobility.

Although the method of compounding the main chain of saturated hydrocarbon system polymer (II) of

<synthetic method of main chain> this invention is not limited, a molecular weight or the ease of carrying out of control of functional group introduction to living cationic polymerization is preferred.

Living-cationic-polymerization living cationic polymerization is the polymerizing method which suppressed isomerization and the chain transfer reaction of growth carbenium ion, and termination reaction which are the problems of cationic polymerization, and is a polymerization in which the polymerization advances, without a growth end being deactivated seemingly. What grows while an appearance top has the living radical polymerization mentioned above, the thing by which the end was inactivated similarly, and the activated thing in an equilibrium situation is contained. What polymerized vinyl ether as an example of a report of living cationic polymerization using the initiator which combined hydrogen iodide and iodine of Higashimura and others (Macromolecules, 17, 265, 1984). What polymerized olefin monomers, such as isobutylene, is mentioned combining Lewis acid by using organic carboxylic acid, and the ester species or ether of Kennedy and others (JP,62-48704,A, JP,64-62308,A) as an initiator.

[0125]Living cationic polymerization polymerizes a cation pile affinity monomer under the existence of a compound expressed with the following general formula 32, although limitation is not carried out.



the substituent as which X in a formula is chosen from the alkoxy group or acyloxy group of a halogen atom and the carbon numbers 1–6. By the monovalent hydrocarbon radical of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–6, R<sup>38</sup> and R<sup>39</sup> of R<sup>38</sup> and R<sup>39</sup> may be the same respectively, or they may differ from each other, R<sup>40</sup> is a multivalent aromatic hydrocarbon group or a multivalent aliphatic hydrocarbon group, and n shows the natural number of 1–6.

Although the monomer in particular used for the living cationic polymerization of monomer this invention of living cationic polymerization is not limited, it can use the monomer which constitutes the main chain of above polymer (II), and is isobutylene preferably.

It is thought that the compound expressed with the initiator above-mentioned general formula 32 of living cationic polymerization serves as an initiator, generates the bottom carbonium ion of existence of Lewis acid etc., and becomes the starting point of cationic polymerization. The following compounds etc. are mentioned as an example of the compound of the general formula 32 used by this invention.

(1-Krol 1-methylethyl) Benzene C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C. (CH<sub>3</sub>) A C<sub>2</sub>Cl<sub>11</sub> 4-screw. (1-Krol 1-methylethyl) The benzene 1, 4-Cl. (CH<sub>3</sub>) C<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C. (CH<sub>3</sub>) A C<sub>2</sub>Cl<sub>11</sub> 3-screw. (1-Krol 1-methylethyl) The benzene 1, 3-Cl. (CH<sub>3</sub>) C<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C. (CH<sub>3</sub>) C<sub>2</sub>Cl<sub>11</sub> 3,5-tris(1-Krol 1-methylethyl) benzene 1,3,5-(ClC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 1,3-bis(1-Krol 1-methylethyl)-5-(tert-butyl) benzene . 1, 3-. (C.) (CH<sub>3</sub>) C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-5-. (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> — [especially whose desirable thing is bis(1-Krol 1-methylethyl)benzene [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>] also in these — bis(1-Krol 1-methylethyl)benzene in addition, ] called bis(alpha-chloroisopropyl)benzene, bis(2-chloro-2-propyl)benzene, or JIKUMIRU chloride. This is 2 organic-functions initiator, and if a polymerization will be started from now on, the polymer in which both ends turn into a growth end will be obtained.

The Lewes acid catalyst can also be made to live together further on the occasion of catalyst living cationic polymerization of living cationic polymerization. What is necessary is just what can be used for cationic polymerization as such Lewis acid, TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub>, BCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub>, Organic metal halogenides, such as metal halogenide:Et<sub>2</sub>AlCl(s), such as TaCl<sub>5</sub>, VCl<sub>5</sub>, FeCl<sub>3</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, and AlBr<sub>3</sub>, and EtAlCl<sub>2</sub>, can be used conveniently. When capability as a catalyst and an ease of industrial acquisition are considered especially, TiCl<sub>4</sub>, BCl<sub>3</sub>, and SnCl<sub>4</sub> are preferred. Especially the amount of Lewis acid used can be set up in view of the polymerization characteristic or polymerization concentration of a monomer etc. to be used, although not limited. Usually, 0.1–100 mol-equivalent use can be carried out to a compound expressed with the general formula 32, and it is the range of one to 60 mol equivalent preferably. An electron donor ingredient can also be made to live together if needed on the occasion of electron donor ingredient living cationic polymerization of living cationic polymerization further.It is thought that this electron donor ingredient is effective in stabilizing a growth carbon cation on the occasion of cationic polymerization, and a polymer in which a narrow structure of molecular weight distribution was controlled by addition of an

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web\\_cgi\\_ejje?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...) 2011/02/17

electron donor generates. Although not limited especially as an usable electron donor ingredient, metallic compounds etc. which have the oxygen atom combined with pyridines, amines, amide, sulfoxides, ester species, or a metal atom, for example can be mentioned.

Polymerization—conditions living cationic polymerization of living cationic polymerization can be performed in a solvent if needed, and if it does not check cationic polymerization in essence as such a solvent, it can use which without restrictions especially. Specifically A methyl chloride, dichloromethane, chloroform, an ethyl chloride, A dichloroethane, n-propyl chloride, n-butyl chloride, Halogenated hydrocarbon, such as chlorobenzene; Benzene, toluene, xylene, Alkylbenzenes, such as ethylbenzene, propyl benzene, and butylbenzene; Ethane, Propane, butane, pentane, hexane, heptane, octane, nonane, Straight chain type aliphatic hydrocarbon, such as Deccan; Isobutane, 2-methylbutane, Cyclic aliphatic hydrocarbon, such as branching type aliphatic hydrocarbon; cyclohexane, such as 2,3,3-trimethyl pentane and 2,2,5-trimethyl hexane, a methylcyclohexane, and ethylcyclohexane; the paraffin oil etc. which carried out hydrefining of the petroleum fraction can be mentioned. In these, a toluene mixed solvent is preferred from safety, polymer nature, etc. to environment. Mono- halogenated hydrocarbon of the 1st class and/or the 2nd class of the carbon numbers 3-8 can also be used conveniently. As this example, for example 1-chloropropane, 1-chloro-isobutane, 1-chlorobutane, 1-chloro-2-methylbutane, 1-chloro-3-methylbutane, 1-chloro-2,2-dimethylbutane, 1-chloro-3,3-dimethylbutane, 1-chloro-2,3-dimethylbutane, 1-chloropentane, 1-chloro-2-methylpentane, 1-chloro-3-methylpentane, 1-chloro-4-methylpentane, 1-chlorohexane, 1-chloro-2-methylhexane, 1-chloro-3-methylhexane, 1-chloro-4-methylhexane, 1-chloro-5-methylhexane, 1-chloroheptane, 1-chlorooctane, 2-chloropropane, 2-chlorobutane, 2-chloropentane, 2-chlorohexane, 2-chloroheptane, 2-chlorooctane, chlorobenzene, etc. can be used, and these can be used combining one sort or two sorts or more. Also in these, 1-chlorobutane can use it preferably from the balance of the solubility of a polymer, the ease of detoxication by decomposition, cost, etc.

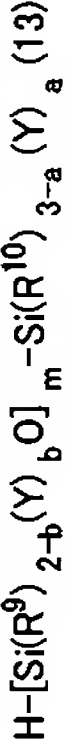
[0126]In consideration of balance of the polymerization characteristic of a monomer which constitutes a polymer, the solubility of a polymer to generate, etc., these solvents are independent or are used combining two or more sorts. the amount of solvent used takes into consideration viscosity of a polymer solution and an ease of cooling which are acquired --- concentration of a polymer --- 1 - 50wt% --- becoming 5 - 35wt% preferably is determined.

[0127]In performing a actual polymerization, each ingredient is mixed under cooling (for example, not less than -100 \*\* the temperature below 0 \*\*). In order to balance the stability of energy cost and a polymerization, especially a desirable temperature requirement is -30 \*\*---80 \*\*.

As a cross-linking functional group of <functional group> saturated hydrocarbon system polymer (II), although limitation is not carried out, crosslinkable silyl groups, an alkenyl group, a hydroxyl group, a basis that has a carbon-carbon double bond of polymerization nature, etc. are preferred. Explanation of these bases is the same as that of a thing explaining a cross-linking functional group of above vinyl-base polymer (I).

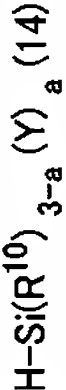
[0128]A method of introducing polymer (II) of these bases is explained below.

A process of a saturated hydrocarbon system polymer which has crosslinkable silyl groups is explained below to crosslinkable silyl groups. A saturated hydrocarbon system polymer which has crosslinkable silyl groups in molecular chain terminals among saturated hydrocarbon system polymers which have crosslinkable silyl groups, an end organic-functions type obtained by the polymerizing method (a cation pile using a specific compound combining and [ which is called iniphor ] and a chain transfer agent --- lawful) called iniphor method --- it can manufacture preferably using a whole end organic-functions type saturated hydrocarbon system polymer. As a process of a saturated hydrocarbon system polymer which has crosslinkable silyl groups, For example, the general formula 13 after obtaining polyisobutylene which has an unsaturation group at the end by dehydrohalogenation reaction of an end of a polymer which has third class carbon-chlorine combination obtained by a polymerization reaction, the reaction of an end of a polymer and allyl trimethylsilane which have third class carbon-chlorine combination, etc.;



[Each of R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> among a formula An alkyl group of the carbon numbers 1-20, An aryl group of the carbon numbers 6-20, an aralkyl group of the carbon numbers 7-20, or (R')<sub>3</sub>SiO - (R' is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) three R' being the same and differing --- \*\*\*\* --- when the Tori ORGANO siloxy group shown is shown and R<sup>9</sup> or two or more R<sup>10</sup> exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis and two or more Y exists, they may be the same and may differ. a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2. m is an integer of 0-19. However, it shall

satisfy that it is a+mb>=1. ]  
It is the general formula 14 preferably also in these hydrosilane compound.;



It can obtain by the reaction (hydrosilylation reaction) to which the hydrosilane compound expressed with (the inside of a formula, R<sup>10</sup>, Y, and a are the same as the above) is made to add using a platinum catalyst As a hydrosilane compound, for example Trichlorosilane, methyl di chlorosilane, Halogenation Silang like dimethylchlorosilane and phenyl dichlorosilane; Trimethoxysilane, Triethoxysilane, methyl diethoxysilane, methyl dimethoxysilane, The alkoxy silane like phenyl dimethoxysilane; Methyl di acetoxysilane, The acyloxy silanes like a phenyl diacetoxysilane; although the KETOKISHI mate silanes like bis(dimethyl KETOKISHI mate)methylsilane and bis(cyclohexyl KETOKISHI mate)methylsilane are raised, it is not limited to these. Especially among these, halogenation Silang and alkoxy silane are preferred.

[0129]Such a manufacturing method is written in each Description of JP,4-69659,B, JP,7-108928,B, JP,63-254149,A, JP,64-22904,A, and Patent Gazette No. 2539445, for example. The isobutylene system polymer which has crosslinkable silyl groups inside a chain is manufactured by adding and carrying out copolymerization of the vinylsilane and arylsilane which have crosslinkable silyl groups into the monomer containing isobutylene.

[0130]In the case of a polymerization reaction which manufactures an isobutylene system polymer which has crosslinkable silyl groups in molecular chain terminals. After carrying out copolymerization of the vinylsilane and arylsilane etc. which have crosslinkable silyl groups in addition to an isobutylene monomer which is the main ingredients, by introducing crosslinkable silyl groups into an end, an isobutylene system polymer which has crosslinkable silyl groups inside an end and a chain is manufactured.

[0131]As the vinylsilane which has crosslinkable silyl groups, and arylsilane, For example, vinyl trichlorosilane, vinyl methyl di chlorosilane, Vinyl dimethyl chlorosilane, vinyl dimethylmethoxysilane, divinyl dichlorosilane, Divinyl dimethoxysilane, allyl trichlorosilane, allyl methyl di chlorosilane, Allyl dimethyl chlorosilane, allyl dimethyl methoxysilane, diaryl dichlorosilane, diaryl dimethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, etc. are raised.

[0132]In this invention, a hydrogenation polybutadiene polymerization object which has crosslinkable silyl groups can be mentioned as a saturated hydrocarbon system polymer which has crosslinkable silyl groups. A hydrogenation polybutadiene polymerization object which has crosslinkable silyl groups can be acquired by the hydrosilylation reaction of a hydrogenation polybutadiene polymerization object which has an olefin group. General formula 33:CH<sub>2</sub>=CH-R<sup>41</sup>-Y (33) after a hydrogenation polybutadiene system polymer which has an end olefin group uses a hydroxyl group of an end hydroxy hydrogenation polybutadiene system polymer as oxy metal groups, such as -ONa and -O.K., first, for example

Halogen atoms, such as a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atoms, and R<sup>41</sup> are among [type, and Y is -R<sup>42</sup>-, -R<sup>42</sup>-OCO-, or -R<sup>42</sup>-CO. - (R<sup>42</sup> is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) an alkylene group, a cyclo alkylene group, an allylene group, and an aralkylene group --- it is desirable --- by the divalent organic group shown. - It can obtain by making the organic halogenated compound shown by especially the divalent basis chosen from CH<sub>2</sub>- and -R<sup>43</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>- (R<sup>43</sup> is a hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10) being preferred] react.

[0133]As a method of using terminal hydroxyl groups of an end hydroxy hydrogenation polybutadiene system polymer as a oxy metal group, The method of making it react to alkaline-water oxides, such as metal alkoxide;NaOH like metal hydride;NaOCH<sub>3</sub> like Na and alkaline metal;NaH like K and KOH, etc. is raised.

Although an end olefin hydrogenation polybutadiene system polymer with the almost same molecular weight as the end hydroxy hydrogenation polybutadiene system polymer used as a starting material is obtained in said method, Before making the organic halogenated compound of the general formula 33 react to obtain the polymer of the amount of polymers more, at the time, such as a methylene chloride, bis(chloromethyl) benzene, and bis(chloromethyl)ether. If it is made to react to the organic halogenated compound which can increase a molecular weight if it is made to react to the multivalent organic halogenated compound which contains two or more halogen in one molecule, and is shown by the general formula 33 after that, the hydrogenation polybutadiene system polymer which is the amount of polymers more and has an olefin group at the end can be obtained.

[0134]As an example of the organic halogenated compound shown by said general formula 33, For example, an allyl chloride, an allyl star's picture, vinyl/(chloromethyl) benzene, Allyl/(chloromethyl) benzene, allyl

(bromomethyl) benzene, Although allyl (chloromethyl) ether, allyl(chloromethoxy) benzene, 1-butanyl (chloromethyl) ether, 1-hexenyl(chloromethoxy) benzene, allyloxy (chloromethyl) benzene, etc. are raised, it is not limited to them. Among these, an allyl chloride is inexpensive, and since it moreover reacts easily, it is desirable.

[0135]As an introducing method of the crosslinkable silyl groups to said end olefin hydrogenation polybutadiene polymerization object, what performs an addition reaction using a platinum system catalyst is mentioned to molecular chain terminals in a hydrosilane compound like the case of the isobutylene system polymer which has crosslinkable silyl groups. When the saturated hydrocarbon system polymer which has crosslinkable silyl groups as mentioned above does not contain substantially the unsaturated bond which is not an aromatic ring in a molecule, Compared with the sealing agent etc. which consist of a conventional rubber system polymer like an organic system polymer or an oxyalkylene system polymer which has an unsaturated bond, weatherability becomes good remarkably. Since this polymer is a hydrocarbon system polymer, a water resisting property is good and becomes a low hardened material of humidity permeability. Following methods are mentioned although a method in particular of introducing an alkenyl group into a polymer manufactured by alkenyl-group.living cationic polymerization is not limited.

\*\* Indicate to method JP,S63-105005,A which uses arylsilane. By making polymer immediately after a polymerization obtained by living cationic polymerization of iniphor method, or after generation react to allyl trimethylsilane, polymer which has an allyl group at the end is obtained.

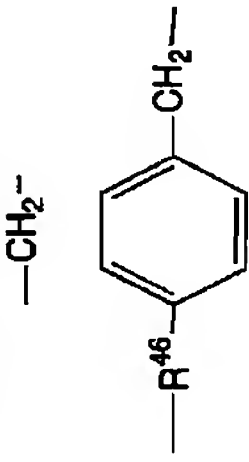
\*\* Indicate to method JP,H4-288309,A which uses nonconjugated diene. Polymer which has an allyl group at the end is obtained by adding nonconjugated diene like 1 and 7-octadien in a living-cationic-polymerization system of iniphor method.

\*\* Indicate to method JP,H4-311705,A which uses an organic metal reagent. A chlorine atom end of polyisobutylene system polymer is alkylated using a Grignard reagent and alkyl lithium. An alkenyl group will be introduced if a Grignard reagent which has an alkenyl group is used.

\*\* General formula  $34CH_2=CH-R^{44}-X$  (34) after making a hydroxyl group of a method end, a main chain, or a side chain which changes a hydroxyl group into bases, such as -ONa and -OK.

Halogen atoms, such as a chlorine atom and iodine atoms, and  $R^{44}$  are among [type, and X are  $-R^{45}-$ ,  $-R^{45}-OC(=O)-$ , or  $-R^{45}-C(=O)-$ . ( $R^{45}$  is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) It is a divalent organic group shown [ that an alkylene group, a cyclo alkylene group an ant rain group, and an aralkylene group are mentioned as a desirable example], and ], [0136]

[Chemical formula 7]



Especially the divalent basis of ( $R^{46}$  chosen from hydrocarbon-group) of the carbon numbers 1-10 is preferred. By making the organic halogenated compound shown by ] react, the saturated hydrocarbon system polymer which has an end alkenyl group is manufactured.

[0137]As a method of using terminal hydroxyl groups of an end hydroxy saturated hydrocarbon system polymer as a oxy metal group. The metal alkoxide like metal hydride;NaOCH<sub>3</sub> like Na and alkaline metal;NaH like K; the method of making it react to caustic alkali of sodium, the caustic alkali like caustic potash, etc. is mentioned.

[0138]Although an end alkenyl-group content saturated hydrocarbon system polymer with the almost same molecular weight as the end hydroxy saturated hydrocarbon system polymer used as a starting material is obtained in said method, Before making the organic halogenated compound of the general formula 34 react to obtain the polymer of the amount of polymers more, at the time, such as a methylene chloride, bis (chloromethyl)benzene, and bis(chloromethyl)ether. Multivalent organic halogenated compound which contains two or more halogen atoms in one molecule If a molecular weight can be increased if it is made to react, and it is made to react to the organic halogenated compound shown by the after general formula 34, The hydrogenation polybutadiene system polymer which is the amount of polymers more and has an alkenyl group at the end can be obtained.

[0139]As an example of the organic halogenated compound shown by said general formula 34, For example, an allyl chloride, an allyl star's picture, vinyl(chloromethyl) benzene, Although allyl(chloromethyl) benzene,

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web\\_cgi\\_ejic?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejic?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...) 2011/02/17

allyl(bromomethyl) benzene, allyl (chloromethyl) ether, allyl(chloromethoxy) benzene, 1-hexenyl (chloromethoxy) benzene, allyloxy (chloromethyl) benzene, etc. are mentioned, It is not limited to them. Among these, since it reacts easily inexpensive, an allyl chloride is preferred.

\*\* Perform the alkenyl phenyl ether using an Friedel Crafts reaction of method versatility, and an Friedel Crafts reaction of Cl basis, and introduce an alkenyl group. And a method of using together the further aforementioned alkenyl-group introducing method, after performing various phenols and an Friedel Crafts reaction of Cl basis and introducing a hydroxyl group.

\*\* Indicate in a method USP No. 4,316,973 gazette by an elimination reaction. A dehydrohalogenation is carried out from polyisobutylene system polymer which has a halogen atom in an end compounded by living cationic polymerization of iniphor method, and an alkenyl group is introduced into an end.

\*\* Method J.Polym.Sci. using an alkenyl-group content initiator :P artA .P It indicates to olym.Chem.2699 and (1994).

\*\* Method J.Polym.Sci. using silyl enol ether :P artA .P It indicates to olym.Chem.2531 and (1994).

Trimethylsilyl methacrylate is made to react to a living-cationic-polymerization end, and a methacryloyl group is introduced.

[0140]Among these methods, although limitation is not carried out, its method of \*\* and \*\* is preferred.

As a method of obtaining the saturated hydrocarbon system polymer of a hydroxyl group hydroxyl group end, The polyisobutylene which has at the end a chlorine group compounded by living cationic polymerization is compounded first, Subsequently, derive to an isopropenyl group end group by performing the

dehydrochlorination reaction of an end using \*\*tBuOK, or, Or after compounding the polyisobutylene of an allyl group end by making allyl trimethylsilane react under \*\*titanium tetrachloride existence, The method of introducing a hydroxyl group into an end quantitatively is mentioned by using hydride borane reagents and hydrogen peroxide, such as BH<sub>3</sub> or 9-BBN. (For example, and) [ B.Ivan J.P.Kennedy, ] Ed. [ V. S.C.Chang J.Polym.Sci. Polym.Chem, and ] 1980, 18, 3177 and B.Ivan, and J.P.Kennedy, Polym.Mater.Sci.Eng., 1988, 58,866, etc.

[0141]As a method of obtaining the saturated hydrocarbon system polymer of a hydroxyl group end, There is a method of obtaining the polymer which has the protected hydroxyl group at the end by the reaction of the halogen end hydrocarbon system polymer obtained by the cationic polymerization which forms a carbon-carbon single bond, and the compound which has the protected hydroxyl group and carbon-carbon double bond.

[0142]As for structure of a saturated hydrocarbon system polymer of having the protected hydroxyl group at the end, a halogen end hydrocarbon system polymer obtained by cationic polymerization is general formula 35: $R^{47}(A-X)_a$  (35).

(As for a hydrocarbon group from univalent [ in which  $R^{47}$  contains a monocycle or two or more aromatic rings among a formula ] to tetravalence, and X, a chlorine group or a bromine group, and a are the integers of 1 to 4.) A is a polymer of a kind or two sorts or more of cation pile affinity monomers, when a is two or more, may be the same or may differ. a compound which is expressed and has the protected hydroxyl group and carbon-carbon double bond --- formula 36: $CH_2=C(R^{48})-B-OG$  (36)

( $R^{48}$  expresses a saturated hydrocarbon group of hydrogen or the carbon numbers 1-18 among a formula, B expresses a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-30, and G expresses a univalent substituent.) --- it is preferred that it is what is expressed.

[0143]As a compound of said general formula 36, she is general formula 37: $CH_2=C(R^{48})-(CH_2)_b-[-CH=CH-(CH_2)_c]_n-OG$  (37).

(--- inside of formula, and  $R^{48}$  --- the univalent hydrocarbon group of the saturation of hydrogen or the carbon numbers 1-18, or an unsaturation --- b and c --- n expresses the integer of 0 to 5 and G expresses a univalent substituent for the integer of 1 to 30 which may be the same or may differ.) --- it is more preferred that it is what is expressed.

[0144]As for a hydrocarbon system polymer [ \*\*\*\* / the polymer main chain which has the protected hydroxyl group which is obtained by this method at the end ], it is possible for the polymer main chain which it has at the end to change a hydroxyl group into a hydrocarbon system polymer [ \*\*\*\* ] easily by deprotection.

Vinyl-base polymer (I) which has at least one cross-linking functional group in the hardenability constituent of < <hardenability constituent >> this invention at the end which is the essential ingredient, and although

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web\\_cgi\\_ejic?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejic?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...) 2011/02/17

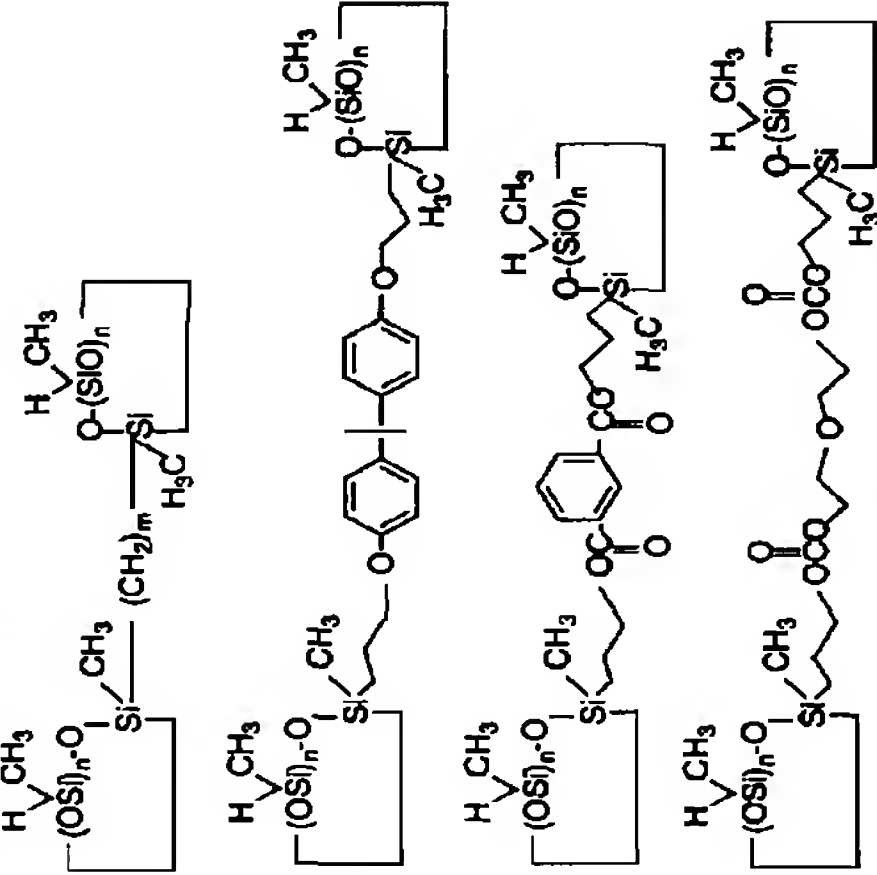


addition reaction of the hydrosilyl group content compound expressed to the general formulas 39-45 also after a reaction to a low molecular weight compound which has two or more alkenyl groups in a molecule as some hydrosilyl groups remain, and is obtained can also be used. As a compound which has two or more alkenyl groups, various kinds of things can be used into a molecule. If it illustrates, 1,4-pentadiene, 1,5-hexadiene, 1,6-heptadiene, Hydrocarbon system compounds, such as 1,7-octadien, 1,8-nonadiene, and 1,9-decadiene. Ether system compounds, such as O,O'-diarylbisphenol A and 3,3'-diarylbisphenol A, Carbonate system compounds, such as ester system compounds, such as diallyl phthalate, diallyl isophthalate, triallyl trimellitate, and tetraallyl pyromellitate, and diethylene-glycol diaryl carbonate, are mentioned.

[0155]This compound can be obtained by dropping slowly the alkenyl-group content compound mentioned to the bottom of existence of a hydrosilylation catalyst, and a top to an excessive amount of hydrosilyl group content compounds shown in the above-mentioned general formulas 39-45. In consideration of the compatibility to the acquisition ease of a raw material, the ease of carrying out of removal of a siloxane used superfluously, and also the polymer of the (A) ingredient, the following are preferred among such compounds.

[0156]

[Chemical formula 10]



Although a polymer and a hardening agent are mixable at an arbitrary rate, it is preferred that the mole ratio of an alkenyl group and a hydrosilyl group is in the range of 5-0.2 from the field of hardenability, and it is still more preferred that it is especially 2.5-0.4. If smaller [ if a mole ratio becomes five or more, only a hardened material with insufficient hardening and small intensity with stickiness will be obtained, and ] than 0.2, since a hydrosilyl group [ activity / in a hardened material / after / hardening ] remains in large quantities, a crack and a void occur, it will be uniform and a hardened material with intensity will not be obtained. [0157]Although the hardening reaction of a polymer and a hardening agent advances by mixing and heating two ingredients, in order to advance a reaction more nearly promptly, it can add a hydrosilylation catalyst. It is not limited especially as such a hydrosilylation catalyst, for example, radical initiators, such as organic peroxide and an azo compound, and a transition metal catalyst are mentioned.

[0158]It is not limited especially as a radical initiator, but For example, di-t-butylperoxide, 2,5-dimethyl- 2,5-Jl (t-butylperoxy) hexane, 2,5-dimethyl- 2,5-Jl (t-butylperoxy)-3-hexyne, Dialkyl peroxide like dicumyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, alpha, and alpha'-bis(t-butylperoxy)isopropylbenzene, Benzoyl peroxide, p-chlorobenzoyl peroxide, m-chlorobenzoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, diacylperoxide like lauroyl peroxide, Peroxy-acid ester like perbenzoic acid-t-butyl, fault Jl diisopropyl

carbonate, Peroxyketal like peroxi dicarbonate like fault Jl di-carbonate 2-ethylhexyl, 1,1-Jl (t-butylperoxy) cyclohexane, and 1,1-Jl (t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, etc. can be mentioned.

[0159]It is not limited especially as a transition metal catalyst, but For example, a platinum simple substance, alumina, A complex with the thing which made carriers, such as silica and carbon black, distribute a platinum solid, chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, aldehyde, ketone, etc., a platinum-olefin complex, and a platinum (0)-divinyl tetramethyl disiloxane complex are mentioned. As an example of catalysts other than a platinum compound, RhC(PPh3) 3, RhCl3, RuCl3, FeCl3, AlCl3, PdCl2-H2O, NiCl2, TiCl4, etc. are mentioned. These catalysts may be used independently, and even if they use two or more kinds together, they are not cared about. Although there is no restriction in particular as a catalyst amount, it is good to use in the range of 10<sup>-3</sup> - 10<sup>-6</sup> mol to 1 mol of alkenyl groups of a polymer often [ using in the range of 10<sup>-1</sup> - 10<sup>-8</sup> mol ], and preferably. If less than 10<sup>-8</sup> mol, hardening will not fully advance. Since the hydrosilylation catalyst is expensive, it is preferred that more than 10<sup>-1</sup> mol does not use.

[0160]Although there is no restriction in particular about curing temperature, generally it is preferably good to make [ 0 \*\* - 200 \*\* / 30 \*\* - 150 \*\* ] it harden at 80 \*\* - 150 \*\* still more preferably.

A polymer which has a hydroxyl group of this invention in the case of a hydroxyl group is uniformly hardened by using a compound which has two or more functional groups which can react to a hydroxyl group as a hardening agent. As an example of a hardening agent, aminoplast resin, such as a multivalent isocyanate compound which has two or more isocyanate groups, methylol-ized melamine and its alkyl etherization thing, or a low condensation ghost, polyfunctional carboxylic acid, its halogenide, etc. are mentioned into one molecule, for example. When creating a hardened material using these hardening agents, a respectively suitable curing catalyst can be used.

A polymer which has an amino group of this invention in the case of an amino group is uniformly hardened by using a compound which has two or more functional groups which can react to an amino group as a hardening agent. As an example of a hardening agent, aminoplast resin, such as a multivalent isocyanate compound which has two or more isocyanate groups, methylol-ized melamine and its alkyl etherization thing, or a low condensation ghost, polyfunctional carboxylic acid, its halogenide, etc. are mentioned into one molecule, for example. When creating a hardened material using these hardening agents, a respectively suitable curing catalyst can be used.

Although not limited especially as a hardening agent of a polymer which has an epoxy group of this invention in the case of an epoxy group, For example, fatty amines, alicycle fellows amines, salt; phenol resin of aromatic amine; acid anhydride; polyamide; imidazole-derivatives; amineimide; urea; melamine and its derivative; polyamine; Polysulfide; light, ultraviolet curing agents, etc., such as aromatic diazonium salt, diaryliodonium salt, triaryl sulfonium salt, and triaryl selenium salt, are used.

A polymer which has a carbon-carbon double bond of polymerization nature in the case of a carbon-carbon double bond of polymerization nature can be made to construct a bridge by a polymerization reaction of a carbon-carbon double bond of the polymerization nature. As the method of bridge construction, a thing to harden with an activity energy line or a thing to harden with heat is mentioned. In an activity energy-line hardenability constituent, it is preferred that a photopolymerization initiator is an optical radical initiator or an optical anion initiator. In a thermosetting composition, although a thermal polymerization initiator is chosen from an azo initiator, a peroxide, a persulfuric acid thing, and a group that consists of redox initiators, it is desirable. [0161]Such crosslinking reaction is explained in detail below.

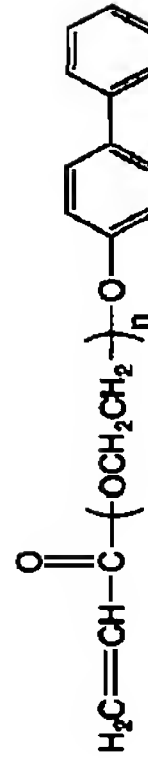
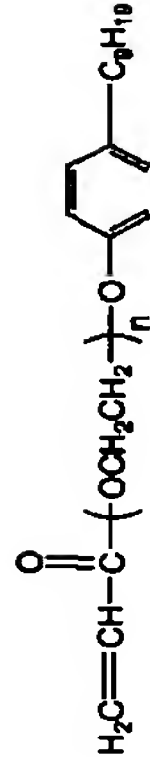
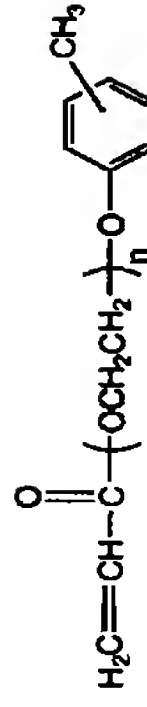
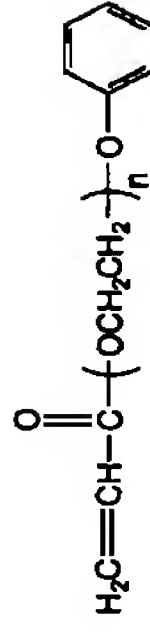
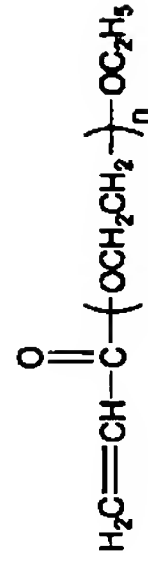
[0162]When making the polymer which has a carbon-carbon double bond of polymerization nature construct a bridge, according to the purpose, the monomer and/or oligomer of polymerization nature, and various additive agents may be used together. The monomer and/or oligomer which have a basis of a monomer and/or oligomer with the basis of radical polymerization nature, or anionic polymerization nature as the monomer and/or oligomer of polymerization nature are preferred. As a basis of radical polymerization nature, acrylic functional groups, such as an acrylic group (meta), a styrene group, an acrylonitrile group, a vinyl ester group, N-vinyl-pyrrolidone group, an acrylamide group, a conjugated diene group, a vinyl ketone group, a VCM/PVC group, etc. are mentioned. Especially, a thing with the polymer of this invention and a similar acrylic group (meta) is preferred. As a basis

of anionic polymerization nature, an acrylic group (meta), a styrene group, an acrylonitrile group, N-vinyl-pyrrolidone group, an acrylamide group, a conjugated diene group, a vinyl ketone group, etc. are mentioned. Especially, a thing with an acrylic functional group is preferred.

[0163]As an example of the above-mentioned monomer, an acrylate (meta) system monomer, Annular acrylate and N-vinyl pyrrolidone, a styrene system monomer, acrylonitrile, N-vinyl pyrrolidone, an acrylamide system monomer, a conjugated diene system monomer, a vinyl ketone system monomer, etc. are mentioned. (Meta) As an acrylate system monomer, acrylic acid (meta) n-butyl, 2-ethylhexyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) isooctyl, acrylic acid (meta) isononyl, a lower-type compound, etc. can be mentioned.

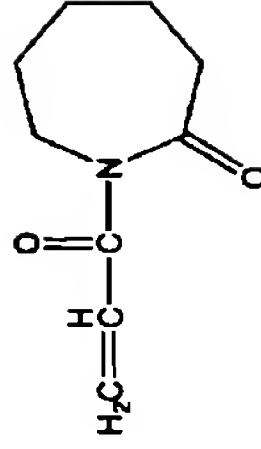
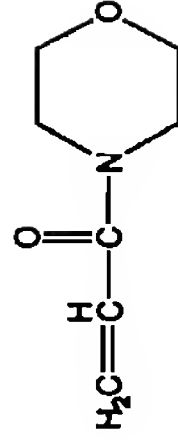
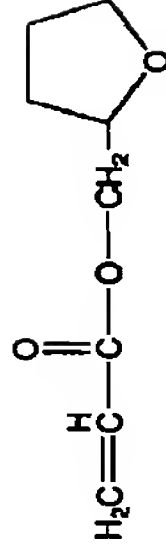
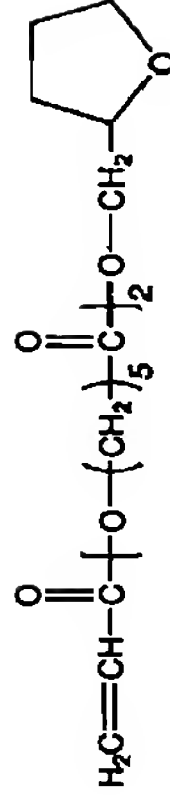
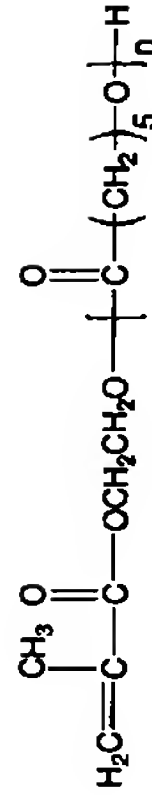
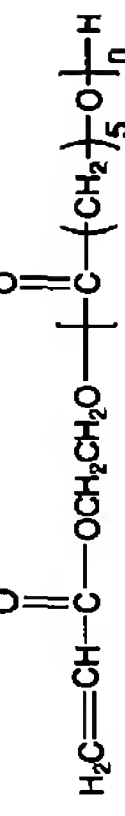
[0164]

[Chemical formula 11]



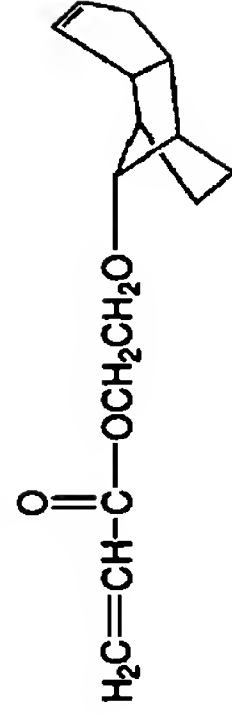
[0165]

[Chemical formula 12]



[0166]

[Chemical formula 13]



A polypropylene glycol, a polyethylene glycol, polycarbonatediol, hydroxyl group end hydrogenation polyisoprene, hydroxyl group end polybutadiene, hydroxyl group end polyisobutylene, etc. and an organic isocyanate (tolylene diisocyanate.) Isophorone diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, The urethane resin obtained from hexamethylene di-isocyanate, xylene diisocyanate, etc. Hydroxyl group content (meta) acrylate [hydroxyethyl (meta) acrylate, The urethane acrylate system resin produced by making hydroxypropyl (meta) acrylate, hydroxybutyl (meta) acrylate, pentaerythritol bird acrylate], etc. react. The resin which introduced the acrylic group (meta) into the above-mentioned polyol via the ester bond, polyester-acrylates system resin, etc. are mentioned.

[0170]These monomers and oligomer are chosen by an initiator and curing conditions which are used.

[0171]As for a number average molecular weight of a monomer which has an acrylic functional group, and/or oligomer, it is preferred that it is 2000 or less, and it is still more preferred that it is 1000 or less from a Reason compatibility is good.

[0172]As the method of bridge construction of a polymer of having a carbon-carbon double bond of polymerization nature, it is preferred to be based on activity energy lines, such as UV and an electron beam.

[0173]When making a bridge construct with an activity energy line, it is preferred to contain a photopolymerization initiator.

[0174]Although there is no restriction in particular as a photopolymerization initiator used for this invention, an optical radical initiator and an optical anion initiator are preferred, and especially an optical radical initiator is preferred. For example, an acetophenone, propiophenone, benzophenone, a KISAN toll, Full olein, benzaldehyde, Anthraquinone, a triphenylamine, Carbazole, 3-methylacetophenone, 4-methylacetophenone, 3-pentylacetophenone, 4-methoxy aceto Foehn, 3-bromoacetophenone, 4-allylacetophenone, p-diacetylbenzene, 3-methoxybenzophenone, 4-methylbenzophenone, 4-chlorobenzo phenon, 4,4'-dimethoxybenzophenone, 4-chloro-4'-benzylbenzophenone, 3-chloro KISAN tone, A 3,9-dichloro KISAN tone, a 3-chloro-8-nonyl KISAN tone, benzoyl, benzoin methyl ether, benzoin butyl ather, bis(4-dimethylaminophenyl)ketone, benzyl methoxy ketal, 2-chloro thioxan tone, etc. are mentioned. These initiators may be independent or may be combined with other compounds. Specifically Diethanol methylamine, dimethylethanamine, What was combined with pigments, such as what was combined with iodonium salt, such as diphenyliodonium chloride, and methylene blue, and amine is mentioned to combination with amine, such as triethanolamine, and also this.

[0175]A near infrared absorptivity positive ion color may be used as a near infrared polymerization initiator. . As a near infrared absorptivity positive ion color, excite with the light energy of a 650-1500-nm field. For example, it is preferred to use the near infrared absorptivity positive ion color-borate anion complex etc. which are indicated by JP,H3-111402A, JP,H5-194619A, etc., and it is still more preferred to use a boron system sensitizer together.

[0176]Since the addition of a photopolymerization initiator should just organic-functions[ optical ]-ize a system slightly, there is no restriction in particular, but 0.001 to 10 weight section is preferred to 100 copies of polymers of this constituent

[0177]Although the method in particular of stiffening the activity energy-line hardenability constituent of this invention is not limited, according to the character of the photopolymerization initiator, the exposure of the light by high-pressure mercury-vapor lamp, low pressure mercury lamp, electron beam irradiation device, halogen lamp, light emitting diode, a semiconductor laser, etc. and an electron beam is mentioned.

[0178]As the method of bridge construction of a polymer of having a carbon-carbon double bond of polymerization nature, being based on heat is preferred.

[0179]When making a bridge construct with an activity energy line, it is preferred to contain a thermal polymerization initiator.

[0180]Although there is no restriction in particular as a thermal polymerization initiator used for this invention, an azo initiator, a peroxide, persulfuric acid acid, and a redox initiator are contained.

[0181]Although not necessarily limited, as a suitable azo initiator 2,2'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile) (VAZO 33), 2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride (VAZO 50), 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) (VAZO 52), 2,2'-azobis (isobutyronitrile) (VAZO 64) and 2,2'-azobis 2-methylbutyronitrile (VAZO67), 1,1-azobis (1-cyclohexanecarbonitrile) (VAZO 88) (altogether available from DuPont Chemical), 2,2'-azobis (2-cyclopropylpropionitrile) and 2, and 2'-azobis (methyliso butyrate) (V-

601) (more nearly available than Wako Pure Chem) etc. are mentioned.

[0182]Although not necessarily limited, as a suitable peroxide initiator Benzoyl peroxide, Acetyl peroxide, lauroyl peroxide, hyperoxidation decanoly, JISECHIRU peroxi dicarbonate, JI (4-t-butylcyclohexyl) peroxi dicarbonate (Perkadox 16S) (available from Akzo Nobel), Di(2-ethylhexyl) peroxi dicarbonate, t-butylperoxy perpivalate (Lupersol 11) (available from Elf Atochem), T-butylperoxy2-ethylhexanoate (Trigonox 21-C50) (available from Akzo Nobel), dicumyl peroxide, etc. are mentioned.

[0183]As a suitable persulfate initiator, although not necessarily limited, potassium persulfate, sodium persulfate, and ammonium persulfate are mentioned.

[0184]As a suitable redox (oxidation reduction) initiator, The system based on combination; organic peroxide and tertiary amine with a reducing agent like meta-sodium hydrogen sulfite of the above-mentioned persulfate initiator, and sodium hydrogen sulfite although not necessarily limited, For example, system; based on benzoyl peroxide and dimethylaniline and the system based on organic hydroperoxide and a transition metal, for example, the system based on cumene hydroperoxide and cobalt NAFUTETO, etc., are mentioned.

[0185]As other initiators, although not necessarily limited, a pinacol like tetraphenyl 1,1,2,2-ethanediol, etc. are mentioned.

[0186]It is chosen out of the group which consists of an azo initiator and a peroxide system initiator as a desirable heat radical initiator. Desirable things are 2,2'-azobis (methyliso butyrate), t-butylperoxy perpivalate, JI (4-t-butylcyclohexyl) peroxi dicarbonate, and these mixtures.

[0187]In an effective quantity, the thermal initiator used for this invention exists catalytically, and such a quantity, Although limitation is not carried out, when the total quantity of the monomer typically added by the polymer and others which have an acrylic functional group at at least one end of this invention, and an oligomer mixture is made into 100 weight sections, they are about 0.025 - the amount part of duplexs more preferably about 0.01 to 5 weight section. When the mixture of an initiator is used, the total quantity of the mixture of an initiator is quantity as if only one sort of initiators were used.

[0188]Although it changes with kinds of the thermal initiator which uses the temperature although the method in particular of stiffening the thermosetting composition of this invention is not limited, polymer (I), compound added, etc., within the limits of 50 \*\* - 250 \*\* is usually preferred, and within the limits which is 70 \*\* - 200 \*\* is more preferred. Although cure time changes with polymerization initiators, monomers, solvents, reaction temperature, etc. to be used, it is usually within the limits of 1 minute ~ 10 hours.

In the constituent of <adhesive grant agent> this invention, a silane coupling agent and adhesive grant agents other than a silane

coupling agent can be added. As an example of a silane coupling agent, gamma-isocyanate propyltrimethoxysilane, gamma-isocyanatepropyl triethoxysilane, gamma-isocyanate propylmethyl diethoxysilane, Isocyanate group content Silang, such as gamma-isocyanate propylmethyl dimethoxysilane; gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl methyl dimathoxysilane, gamma-aminopropyl methyl diethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl triethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl triethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl diethoxysilane, gamma-ureido propyltrimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, Amino group content Silang,gamma-mercpto propyltrimethoxysilane, such as N-benzyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane and N-vinylbenzyl gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-mercaptopropyl triethoxysilane, Sulfhydryl group content Silang, such as gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane and gamma-mercpto propylmethyl diethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyl dimethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Epoxy group content Silang, such as beta-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyl dimethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane, beta-carboxyethyl triethoxysilane, beta-carboxyethyl phenylbis(2-methoxyethoxy)Silang, Carboxysilanes, such as N-beta-(carboxymathyl) aminoethyl gamma-aminopropyl trimethoxysilane; Vinyltrimetoxyasilane, Vinyltriethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, vinyl type unsaturation group content Silang [, such as gamma-AKURO yloxy propylmethyl triethoxysilane, ], -- containing halogen Silang [, such as gamma-chloropropyltrimetoxyasilane, ], -- isocyanurate silanes, such as tris (trimethoxysilyl) isocyanurate, can be mentioned. Amino modifying silyl polymer which is the derivative which denaturalized

these, silanizing amino polymer, an unsaturation aminosilane complex, a phenylamino long chain alkyl silane, amino silanizing silicone, silanizing polyester, etc. can be used as a silane coupling agent.

[0189]A silane coupling agent used for this invention is usually used in 0.1-20 copies to 100 copies of crosslinkable-silyl-groups content polymers. It is preferred to use it in 0.5-10 copies especially. The above-mentioned silane coupling agent may be used only by one kind, and may carry out two or more kind mixing use. An effect of a silane coupling agent added by hardenability constituent of this invention, Various adherends, i.e., glass, aluminum, stainless steel, zinc, When it uses for organic group material, such as inorganic substrates, such as copper and mortar, vinyl chloride, an acrylic, polyester, polyethylene, polypropylene, polycarbonate, a remarkable adhesive improvement effect is shown under non primer conditions or priming conditions. When it is used under non primer conditions, especially an effect of improving an adhesive property over various adherends is remarkable. Various fillers are used for a hardenability constituent of bulking agent this invention if needed. As an example of said filler, for example Wood flour, PARUBU, a cotton chip, Asbestos, glass fiber, carbon fiber, mica, walnut shell powder, chaff powder, Graphite, diatomite, clay, fume silica, sedimentation nature silica, Crystalline silica, fused silica, a dolomite, a silicic acid anhydride, carbon black, calcium carbonate, clay, talc, titanium oxide, magnesium carbonate, aluminum impalpable powder, the Flint powder, zinc dust, etc. are raised. Among these fillers, sedimentation nature silica, fume silica, crystalline silica, fused silica, a dolomite, carbon black, calcium carbonate, titanium oxide, talc, etc. are preferred. These fillers may be used independently and may be used together two or more sorts. Although limitation is not carried out, as for the amount of [ in case used of using a filler ], 10-1000 copies are preferred to 100 copies of sum total ingredients of polymer (I) and (II), and its 50-300 copies are still more preferred.

Various plasticizers are used for the hardenability constituent of plasticizer this invention if needed. As a plasticizer, for the purpose, such as adjustment of physical properties, and regulation of description, dibutyl phthalate, Phthalic ester, such as diheptylphthalate, di(2-ethylhexyl) phthalate, and butylbenzyl phthalate; Dioctyl adipate, Non-aromatic dibasic acid esters, such as dioctyl sebacate; Diethylene glycol dibenzoate, Ester species of polyalkylene glycols, such as triethylene glycol dibenzoate; Tricresyl phosphate, phosphoric ester [ such as tributyl phosphate, ]; --- chloroparaffin; --- they are not independence or a thing needed not necessarily although two or more sorts can use it, mixing about hydrocarbon system oils, such as alkyl diphenyl and partially-hydrogenated terphenyl, etc. These plasticizers can also be blended at the time of polymer manufacture.

Various additive agents are added by the hardenability constituent of other additive agent this inventions if needed. The physical-properties regulator which adjusts the tractive characteristics of the hardened material to generate as an example of such an additive, for example, A plasticizer, an antiaging agent, radical inhibitor, an ultraviolet ray absorbent, a metal deactivator, anti-ozonant, light stabilizer, a phosphorus system peroxide decomposition agent, lubricant, paints, a foaming agent, a photo-setting resin, a thixotropic grant agent, etc. are raised.

[0190]The example of such an additive is written in each Description of JP,4-69659,B, JP,7-108928,B, JP,63-254149,A, and JP,64-22904,A, for example.

Although limitation is not carried out, the hardenability constituent of <use> this invention Sealing materials, such as a structural elastic sealing compound and a sealing material for multiple glass, Electrical insulation materials, such as electric electronic component materials, such as a solar cell rear-face sealing agent, pre-insulation an electric wire, material for cables, It is available for various uses, such as a binder, adhesives, elastic adhesives, a paint, powder coatings, foam, a potting agent for electric electrons, a film, a gasket, various molding materials, and wired sheet glass, antitrust, a sealing agent for water proof of a glass laminate end face (cut section).

[0191]

[Working example]Although the concrete embodiment of this invention is combined with a comparative example and described below, this invention is not limited to the following embodiment.

[0192]The inside of the following embodiment and a comparative example "part", and "%", a "weight section" and "weight %" are expressed, respectively.

[0193]A "number average molecular weight" and "molecular weight distribution (ratio of weight average molecular weight to a

number average molecular weight" were computed among the following embodiment by the standard polystyrene converting method for having used gel permeation chromatography (GPC). However, chloroform was used as what was filled up with polystyrene cross linked gel as a GPC column, and a GPC solvent.

(Example 1 of manufacture) A three-way cock is attached to a 500-ml resisting pressure glass container, After carrying out the nitrogen purge of the inside of a container, using an injector in a container, 54 ml of ethylcyclohexane (thing dry by neglecting 1 or more night with the molecular sieves 3A), and 126 ml of toluene (thing dry by neglecting 1 or more night with the molecular sieves 3A), 1,4-bis(alpha-chloroisopropyl)benzene [Henceforth p-DCC] 1.16 g (5.02mmol) was added.

[0194]Next, a resisting pressure glass liquefaction extraction pipe with a needle valve containing 56 ml of isobutylene monomers was connected to a three-way cock, and after attaching a polymerization vessel all over dry ice / ethanol bus of -70 \*\* and cooling, inside of a container was made decompression using a vacuum pump. After opening a needle valve and introducing an isobutylene monomer in a polymerization vessel from a liquefied gas extraction pipe, inside of a container was returned to ordinary pressure by introducing nitrogen from one side in a three-way cock. Next, 0.093 g (1.0mmol) of 2-methylpyridine was added. Next, in addition, 1.65 ml (15.1mmol) of titanium tetrachloride started a polymerization. 70 minutes after reaction time, 1.22 g (10.8mmol) of allyl trimethylsilane was added, and an introduction reaction of an allyl group was performed to polymer terminals. After 200 ml of water washed a reaction solution 4 times 120 minutes after reaction time, an allyl end isobutylene system polymer was obtained by distilling off a solvent.

[0195]Subsequently, 40 g of allyl end isobutylene polymer obtained in this way, After dissolving in 20 ml of n-heptane and carrying out temperature up to about 70 \*\*, eq/methyl dimethoxysilane 1.5 [vinyl group] platinum (vinyl siloxane) complex 1x10<sup>-4</sup> [eq/vinyl group] was added, and the hydrosilylation reaction was performed. FT-IR performed reaction pursuit and the olefin absorption of 1640 cm<sup>-1</sup> disappeared in about 4 hours.

[0196]By carrying out vacuum concentration of the reaction solution, the isobutylene polymer which has crosslinkable silyl groups in the target both ends was obtained.

[0197]In this way, while computing yield from the yield of the obtained polymer, Mn and Mw/Mn by the GPC method. The proton which belongs terminal structures to each structure by 300 MHz <sup>1</sup>H-NMR analysis (the proton of initiator origin: 6.5-7.5 ppm) The methyl proton combined with the silicon atom of polymer-terminals origin: It asked by measuring and measuring the intensity of 0.0-0.1 ppm and the resonance signal of methoxy proton:3.4 - 3.5. <sup>1</sup>H-NMR was measured in CDCl<sub>3</sub> using VarianGemini300 (300MHzfor <sup>1</sup>H).

[0198]It carried out by FT-IR's using Shimadzu IR-408, GPC's using WatersLCModule1, and a column using ShodexK-804 as a liquid-sending system. A molecular weight is given with the relative molecular weight to a polystyrene standard. The analytical values of polymer were Mn=11400, Mw/Mn=1.23, and Fn(silyl)=1.76. (Polystyrene conversion and the end silyl functional group number of a number average molecular weight are the number per one molecule of isobutylene polymer).

(Example 2 of manufacture) The isobutylene system polymer which has crosslinkable silyl groups like the example 1 of manufacture was compounded except having changed the addition into p-DCC 2.32g (10.0mmol) and 14.4 g (126.0mmol) of allyl trimethylsilane.

[0199]The analytical values of polymer were Mn=5780, Mw/Mn=1.28, and Fn(silyl)=1.93.

(Example 3 of manufacture) In order to lower viscosity to 10.0 g (molecular weight 17000 [ about ]) of silyl end polyisobutylene manufactured like the examples 1 and 2 of manufacture, the addition mull of 5.0 g of the hydrocarbon system plasticizers (process oil) was carried out.

(Example 4 of manufacture) CuBr (42.0 g, 0.293 mol) was taught to the separable flask of 10L with a refluxing pipe and an agitator, and the nitrogen purge of the inside of a reaction vessel was carried out to it. Acetonitrile (559mL) was added and it stirred for 45 minutes at 70 \*\* among the oil bath. Butyl acrylate (1.00 kg), 2, 5-dibromo diethyl adipate (176 g, 0.488 mol), and pentamethyl diethylenetriamine (4.00mL, 3.32 g, 19.2mmol) (it expresses triamine after this) were added to this, and the reaction was started. Butyl acrylate (4.00 kg) was continuously dropped over 190 minutes, heating and stirring at 70 \*\*. Triamine (4.00mL, 3.32 g, 0.0192

mol) was added in the middle of dropping of butyl acrylate. From the reaction start, 1,7-octadien (1.44L, 1.07 kg, 9.75 mol) and triamine (20.5mL, 17.0 g, 98.1 mol) were added after 310-minute progress, and it heated [ for 210 minutes ] and stirred at 70 °C succeeding.

[0200]After diluting the reaction mixture with hexane and letting an activity alumina column pass, the alkenyl-group end polymer (polymer [1]) was obtained by carrying out decompression distilling off of the volatile matter content. The number average molecular weight of the polymer [1] was 14000, and molecular weight distribution was 1.3.

[0201]A polymer [1] (2.7 kg), potassium benzoate (142g), and N,N-dimethylacetic acid amide (2.7L) were taught to 10with refluxing pipe L separable flask, and it heated and stirred at 70 °C under the nitrogen air current for 25 hours. It diluted with toluene, after removing N,N-dimethylacetic acid amide by a scale loss draft. A part for a solid insoluble in toluene (KBr and surplus potassium benzoate were filtered by the activity alumina column.) The polymer [2] was obtained by carrying out decompression distilling off of the volatile matter content of a filtrate.

[0202]A polymer [2] (2.7 kg), silicic acid aluminum (540 g, the product made from harmony chemistry, KYO word 700PEL), and toluene (2.7L) were taught to 2with refluxing pipe L round bottom flask, and it heated and stirred at 100 °C under the nitrogen air current for 5 hours. After filtration removed silicic acid aluminum, the polymer [3] was obtained by carrying out decompression distilling off of the toluene of a filtrate.

[0203]1, 1 and 3 of a polymer [3] (780g), dimethoxymethyl hydrosilane (46.3mL, 0.38 mol), alk.formic acid methyl (13.7mL, 0.13mmol), and zerovalent platinum, 3-tetramethyl 1, and 3-divinyl disiloxane complex were taught to 1L resisting pressure reaction vessel. However, the amount of the platinum catalyst used was made into the 10<sup>-3</sup> equivalent by the mole ratio to the alkenyl group of a polymer. The reaction mixture was heated at 100 °C for 1 hour. By carrying out decompression distilling off of the volatile matter content of a mixture, the silyl group end polymer (polymer [4]) was obtained. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 15000, and molecular weight distribution was 1.4. They were 2.0 pieces when asked for the number of the silyl groups of the average introduced per one molecule of polymers by <sup>1</sup>H NMR analysis.

(Comparative example 1) When 0.1 g of dibutyl tin diacetyl acetonato (made in [ U-220 ] transformation [ Japanese east ]) was further mulld into the mixture 10.0g of the example 3 of manufacture and it was stiffened at the room temperature, the hardened material which has rubber elasticity was obtained.

(Comparative example 2) When 0.1 g of dibutyl tin diacetyl acetonato (made in [ U-220 ] transformation [ Japanese east ]) was mulld to 10.0 g of silyl end poly butyl acrylate (molecular weight 12000 [ about ]) manufactured like the example 4 of manufacture and it was stiffened at the room temperature, the hardened material which has rubber elasticity was obtained.

(Embodiment 1) The silyl end polyisobutylene mixture 6.0g of 4.0 g of the same silyl end poly butyl acrylate (molecular weight 12000 [ about ]) as what was used by the comparative example 2, and the example 3 of manufacture was mulld. When 0.1 g of dibutyl tin diacetyl acetonato (made in [ U-220 ] transformation [ Japanese east ]) was mulld and it was made to harden at a room temperature, the hardened material with sufficient intensity and elongation was obtained. The intensity was larger than being assumed from Embodiments 1-2.

[0204]The tensile test was done after recuperating itself at seven days and 50 °C with a room temperature in the hardened material of the comparative examples 1 and 2 and Embodiment 1 on the 3rd, respectively. The result was shown in Table 1.

[0205]

[Table 1]

	M <sub>0</sub> (MPa)	M <sub>1</sub> (MPa)	T <sub>max</sub> (MPa)	E <sub>b</sub> (%)
実施例 1 の硬化物	0.093	0.135	0.462	30.0
比較例 1 の硬化物	0.081	0.125	0.335	30.0
比較例 2 の硬化物	0.143	0.262	0.273	10.0

It is distinct that the hardened material physical properties of Embodiment 1 are improving rather than the hardened material

physical properties of the comparative examples 1 and 2.

[0206]Although just its hygroscopic surface moisture in the air is insufficient in order to stiffen the usual silyl end polyisobutylene, and moisture had to be added as a compound having contained direct or crystal water, it carried out in this invention, without addition of moisture considering it as neither of the embodiments. Therefore, although the comparative example 1 had dramatically slow hardening and time was spent on care of health, Embodiment 1 and the comparative example 2 were hardened immediately, and hardened materials enough as mentioned above were obtained on the next day. The improvement effect of the hardenability in Embodiment 1 is clear from this result.

[0207]

[Effect of the Invention]The hardenability constituent of this invention gives the hardenability constituent which controlled the feature of both the polymers of the saturated hydrocarbon system polymer represented by the vinyl-base polymer represented by the acrylic polymer which has a cross-linking functional group (meta), and the polyisobutylene system polymer which has a cross-linking functional group. Specifically, there are effects, such as improvement of hardenability, improvement of GASUBARIA nature, and adjustment of viscosity.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-11319

(P2001-11319A)

(43) 公開日 平成13年 1 月16日 (2001. 1. 16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 8 L 101/02

C 0 8 L 101/02

4 H 0 1 7

23/26

23/26

4 J 0 0 2

C 0 9 D 123/22

C 0 9 D 123/22

4 J 0 3 8

133/04

133/04

4 J 0 4 0

157/00

157/00

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-185798

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

(22) 出願日

平成11年 6 月30日 (1999. 6. 30)

(72) 発明者 中川 佳樹

兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1 - 2 - 80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内

(72) 発明者 長谷川 伸洋

兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1 - 2 - 80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 (メタ) アクリル系重合体に代表されるビニル系重合体の硬化性組成物は、耐熱耐候性に優れ、湿分透過性も有するので湿分硬化型一液硬化が可能であるが、ガスバリア性はあまり高くない。ポリイソブチレン系重合体に代表される飽和炭化水素系重合体は、同じく耐熱耐候性に優れ、またガスバリア性が高いが、湿分も通さない所以湿分硬化型一液硬化が困難である。このようにこれらの重合体は、それぞれ異なった特徴を有する。

【解決手段】 架橋性官能基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体 (I) と、架橋性官能基を少なくとも 1 個有する飽和炭化水素系重合体 (I I) をブレンドすることにより、それぞれの重合体が有する特徴を制御した硬化性組成物が得られる。具体的には、硬化性の改良、ガスバリア性の改良、粘度の調整等の効果がある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】以下の二成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体（I）、及び、架橋性官能基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体（I I）、を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項2】ビニル系重合体（I）が、（メタ）アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】ビニル系重合体（I）の架橋性官能基が、末端にあることを特徴とする請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】ビニル系重合体（I）の架橋性官能基が、架橋性シリル基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項5】ビニル系重合体（I）の架橋性官能基が、アルケニル基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項6】ビニル系重合体（I）の架橋性官能基が、水酸基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項7】ビニル系重合体（I）の架橋性官能基が、アミノ基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項8】ビニル系重合体（I）の架橋性官能基が、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項9】ビニル系重合体（I）の架橋性官能基が、エポキシ基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項10】ビニル系重合体（I）がリビングラジカル重合により製造されることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項11】リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項10記載の硬化性組成物。

【請求項12】原子移動ラジカル重合が、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とすることを特徴とする請求項11記載の硬化性組成物。

【請求項13】触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体であることを特徴とする請求項12記載の硬化性組成物。

【請求項14】触媒とする金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求項13記載の硬化性組成物。

【請求項15】飽和炭化水素系重合体（I I）が、ポリイソブチレン系重合体であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項16】飽和炭化水素系重合体（I I）の架橋性官能基が、末端にあることを特徴とする請求項1～15

のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項17】飽和炭化水素系重合体（I I）の架橋性官能基が、架橋性シリル基であることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項18】飽和炭化水素系重合体（I I）の架橋性官能基が、アルケニル基であることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項19】飽和炭化水素系重合体（I I）の架橋性官能基が、水酸基であることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項20】ビニル系重合体（I）の架橋性官能基と、飽和炭化水素系重合体（I I）の架橋性官能基が、同種のものであることを特徴とする請求項1～19のいずれかに記載の硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体（I）、及び、架橋性官能基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体（I I）、を必須成分とする硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合で得られるビニル系の重合体で官能基、特に末端に官能基を有するものは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、（メタ）アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基や架橋性シリル基を側鎖に有するものは高耐候性の塗料等に利用されている。その一方で、アクリル系重合体の重合制御は、その副反応のために容易でなく、末端への官能基の導入などは非常に困難である。

【0003】アルケニル基を分子鎖末端に有するビニル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に架橋性基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。例えば特開平1-247403号公報、特開平5-255415号公報には連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いる、末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0004】特開平5-262808号公報には、ヒドロキシル基を有するジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有するビニル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して、末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0005】特開平5-211922号公報には、ヒド

ロキシル基を有するポリスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有するビニル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して、末端にシリル基を有する（メタ）アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0006】これらの方法では、両末端に確実に官能基を導入することは困難であり、満足な特性を有する硬化物を得ることはできない。両末端に確実に官能基を導入するためには、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題である。また、これらの方法では通常10 ラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量、分子量分布（数平均分子量と数平均分子量の比）のコントロールは困難である。

【0007】このような従来の技術に対し、発明者らは、これまでに様々な架橋性官能基を末端に有するビニル系重合体、その製造法、硬化性組成物、及び用途に関して数々の発明を行ってきた（特開平11-080249、特開平11-080250、特開平11-005815、特開平11-116617、特開平11-116606、特開平11-080571、特開平11-080570、特開平11-130931、特開平11-100433、特開平11-116763、特開平9-272714号、特開平9-272715号等を参照）。

【0008】例えば、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基（以下、「架橋性シリル基」とも言う）を有するビニル系重合体、あるいはその組成物から得られる硬化物は、耐熱性あるいは耐候性に20 優れ、シーリング材、塗料、コーティング材、封止材等種々の用途に用いられる。

【0009】また、発明者らは、同様に官能基、特に末端に官能基を有する炭化水素系架橋性重合体、その製造法、硬化性組成物、及び用途に関して数々の発明を行ってきた（特開昭63-006041、特開昭63-006003、特開昭63-205304、特開昭63-205305、特開平8-134220等を参照）。これらの重合体も同様に、架橋性シリル基の加水分解反応等20 に続くシロキサン結合の形成等によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという興味深い性質を有する。この重合体は主鎖が熱や光によって劣化しにくい飽和炭化水素から構成されているため、優れた耐熱性、耐候性、ガスバリア性を有する硬化物を与えることが可能である。そのため、複層ガラス用シーリング材や建築用弾性シーラント等に用いることができる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】（メタ）アクリル系重合体に代表されるビニル系重合体の硬化性組成物は、耐熱耐候性に優れ、湿分透過性も有するので湿分硬化型一液硬化が可能であるが、ガスバリア性はあまり高くない。ポリイソブチレン系重合体に代表される飽和炭化水

素系重合体は、同じく耐熱耐候性に優れ、またガスバリア性が高いが、湿分も通さないので湿分硬化型一液硬化が困難である。このようにこれらの重合体は、それぞれ異なった特徴を有する。

【0011】

【問題点を解決する為の手段】本発明者らは、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体（I）と、架橋性官能基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体（II）をブレンドすることにより、それぞれの重合体10 が有する特徴を制御した硬化性組成物が得られることを見出した。

【0012】ビニル系重合体（I）としては、限定はされないが、（メタ）アクリル系重合体であることが好ましい。

【0013】ビニル系重合体（I）の架橋性官能基は、好ましくは末端に位置する。

【0014】ビニル系重合体（I）の架橋性官能基としては、限定はされないが、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、重合性の炭素-炭素二重結合、エポキシ基等が好ましい。

【0015】ビニル系重合体（I）は、限定はされないが、リビングラジカル重合により製造されることが好ましく、原子移動ラジカル重合であることがより好ましい。さらに、原子移動ラジカル重合は、限定はされないが、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とすることが好ましく、銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体がより好ましく、中でも銅の錯体が特に好ましい。

30 【0016】飽和炭化水素系重合体（II）としては、限定はされないが、ポリイソブチレン系重合体であることが好ましい。

【0017】飽和炭化水素系重合体（II）の架橋性官能基は、好ましくは末端に位置する。

【0018】飽和炭化水素系重合体（II）の架橋性官能基としては、限定はされないが、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基を有する基等が好ましい。

40 【0019】ビニル系重合体（I）の架橋性官能基と、飽和炭化水素系重合体（II）の架橋性官能基は、同種のものでも異種のものでも構わないが、同種のものであることが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。

【0021】本発明は、以下の二成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体（I）、及び、架橋性官能基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体（II）、を必須成分とする硬化性組成物に関する。

50 【0022】まず、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体（I）、及び、架橋性官能基を少なく

とも1個有する飽和炭化水素系重合体(II)のそれぞれについて説明し、最後にこれらの組成物について説明する。

<<ビニル系重合体(I)>>重合体(I)の架橋性官能基の位置は、限定はされないが、末端が好ましい。その他に主鎖内部に同様の官能基を有しても構わないが、架橋させた硬化物にゴム弾性を求める場合等には末端のみに官能基を有することが好ましい。

【0023】重合体(I)の架橋性官能基の数は、特に限定されないが、より架橋性の高い硬化物を得るためには、平均して1個以上、好ましくは1.2個以上、より好ましくは1.5個以上である。

<主鎖>本発明のビニル系重合体(I)の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、

(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、

(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-

ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフ

ッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0024】本発明の重合体(I)の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0025】本発明のビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500~1,000,000の範囲が好ましく、1000~100,000がさらに好ましい。

<主鎖の合成法>本発明のビニル系重合体(I)の合成法は、限定はされないが、制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。以下にこれらについて説明する。

### 制御ラジカル重合

ラジカル重合は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合」に分類できる。

【0026】「一般的なラジカル重合」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないため、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0027】「制御ラジカル重合」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合」とに分類することができる。「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0028】これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い( $M_w/M_n$ が1.1~1.5程度)重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0029】従って「リビングラジカル重合」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0030】なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0031】「リビングラジカル重合」は近年様々な

グループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポリフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュルズ(Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキンド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

【0032】「リビングラジカル重合」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合」は、上記の「リビングラジカル重合」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュルズ(Macromolecules)1995年、28巻、7901頁、サイエンス(Science)1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュルズ(Macromolecules)1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

【0033】本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0034】以下にリビングラジカル重合について詳細に説明していくが、その前に、後に説明する重合体

(I)の製造に用いることができる制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤(テロマー)を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

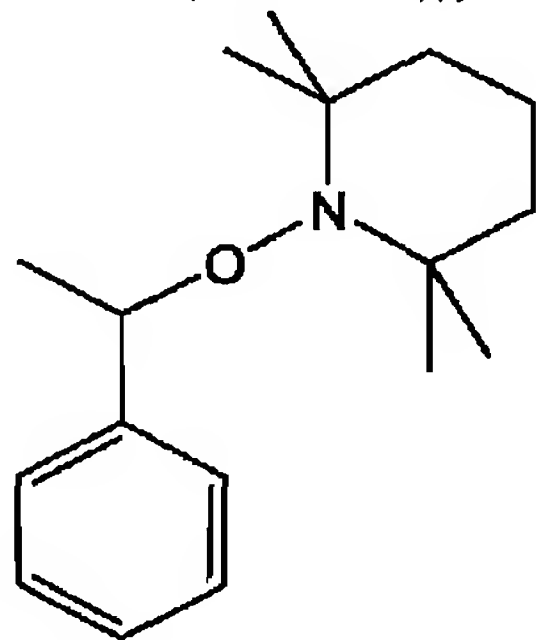
【0035】特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を

連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

【0036】以下に、リビングラジカル重合について説明する。

【0037】そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル(=N-O・)をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オクソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0038】上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル\*



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体が得られる。

【0042】上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

原子移動ラジカル重合

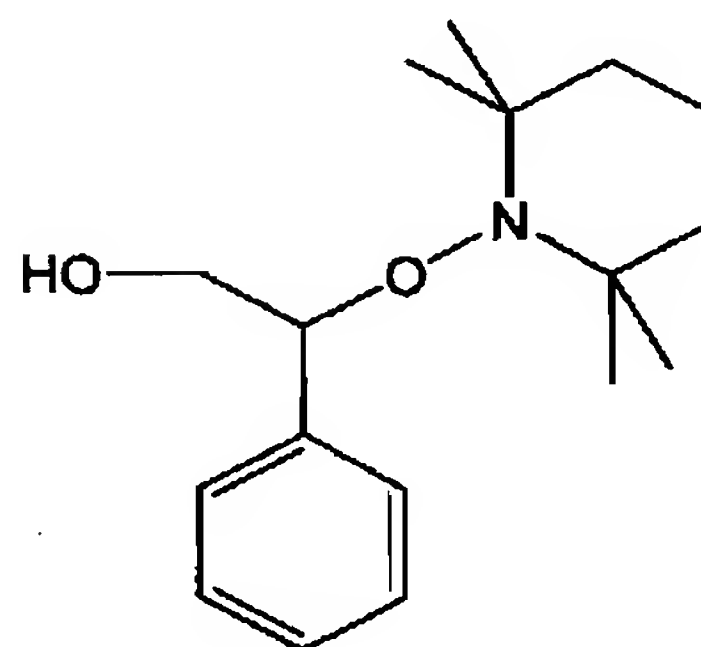
\* 発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

【0039】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0040】Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0041】

【化1】

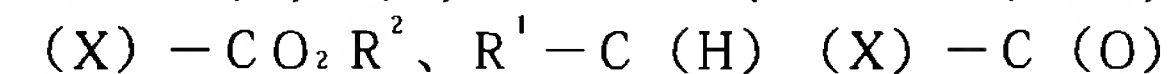
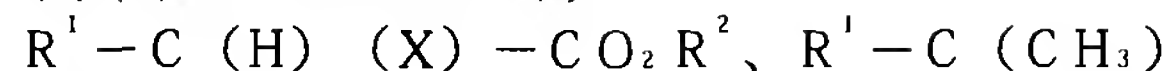


次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合について説明する。

【0043】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホン化合物等が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$

(ただし、上の化学式中、 $C_6H_5$ はフェニル基、Xは塩

素、臭素、またはヨウ素)



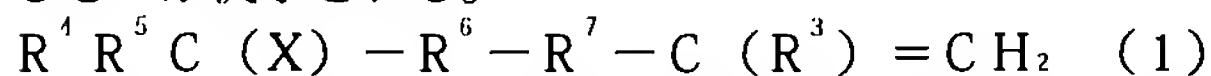
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(上記の各式において、 $R^1$ は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0044】原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に原子移動ラジカル重合の生長末端構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

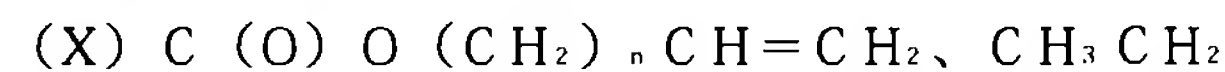
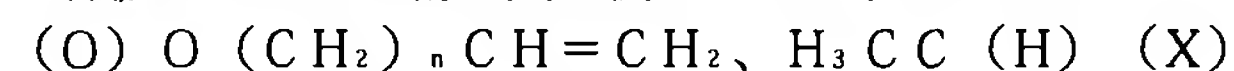
【0045】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式1に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 $R^3$ は水素、またはメチル基、 $R^4$ 、 $R^5$ は水素、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 $R^6$ は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 $R^7$ は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

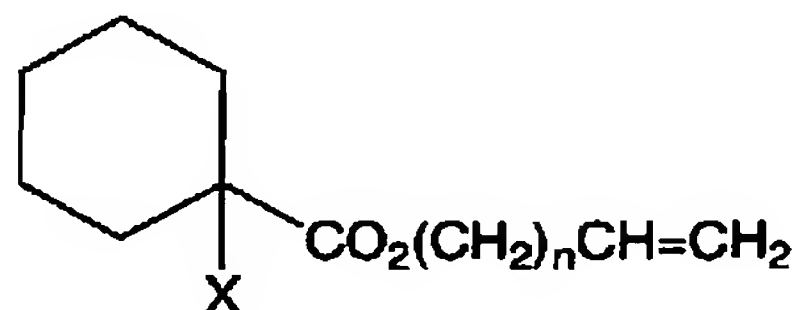
置換基 $R^4$ 、 $R^5$ の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 $R^4$ と $R^5$ は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0046】一般式1で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、 $XCH_2C$

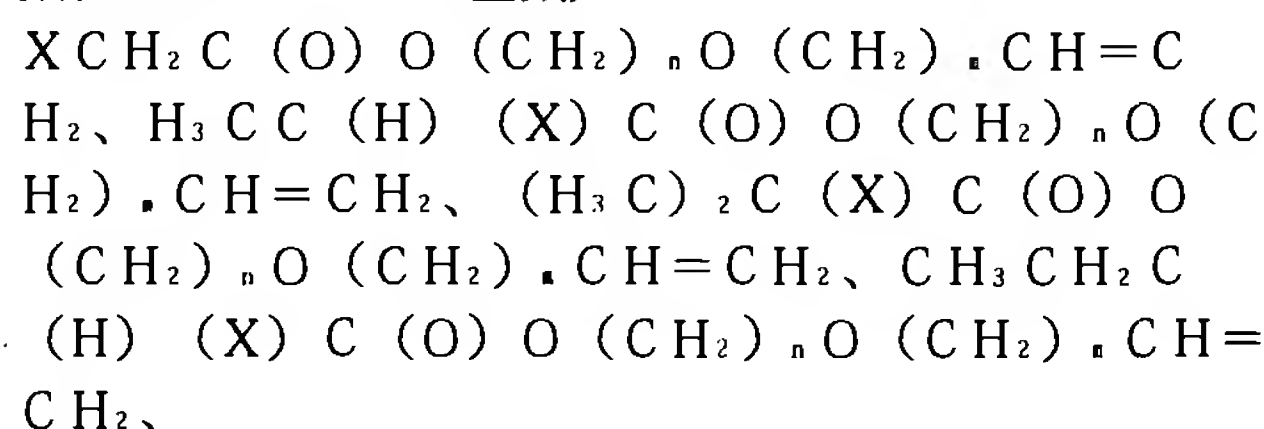


【0047】

【化2】

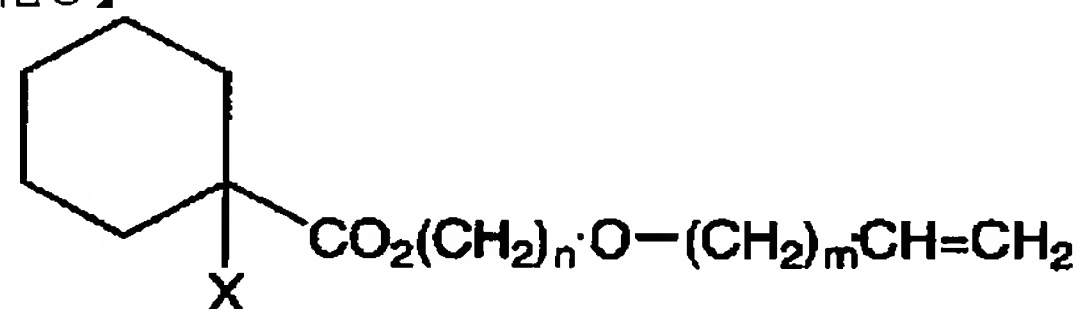


\* (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 $n$ は0~20の整数)

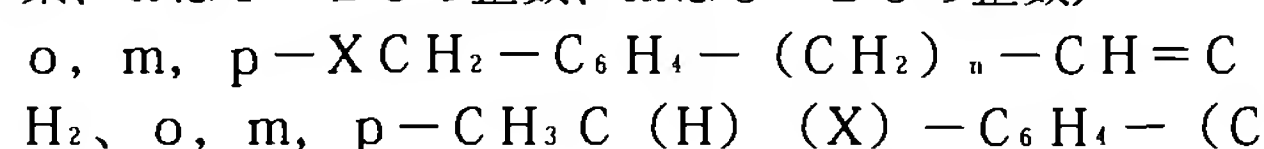


【0048】

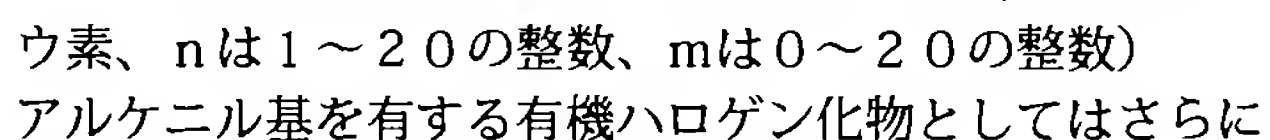
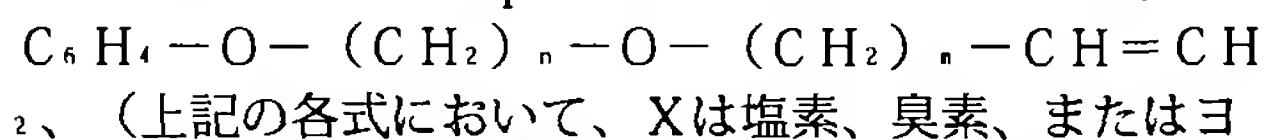
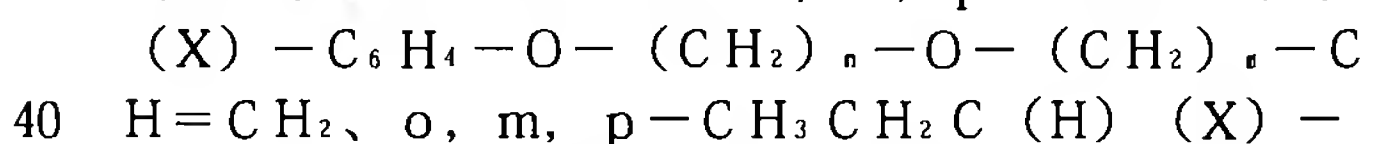
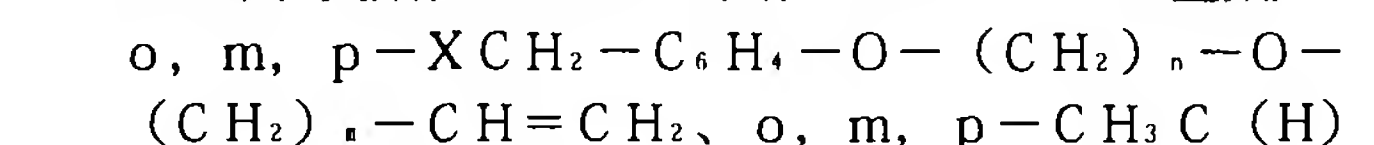
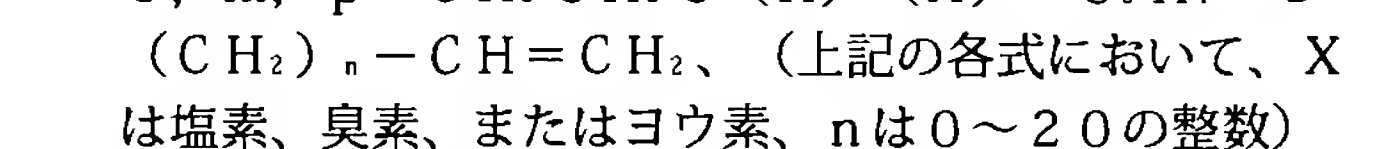
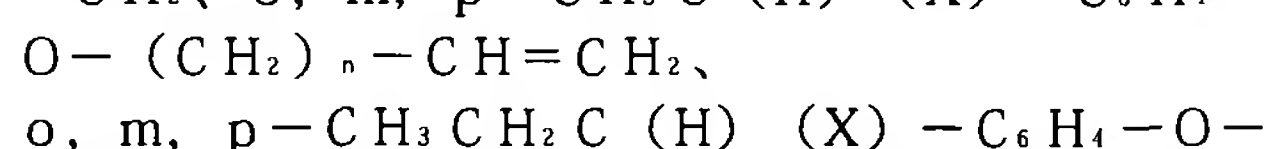
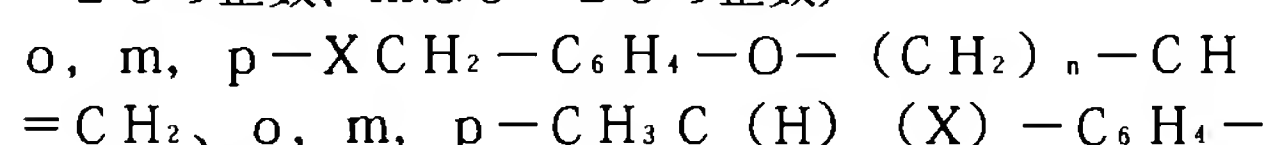
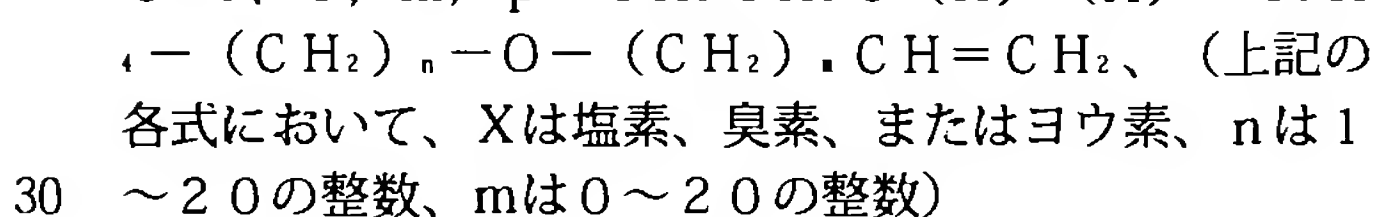
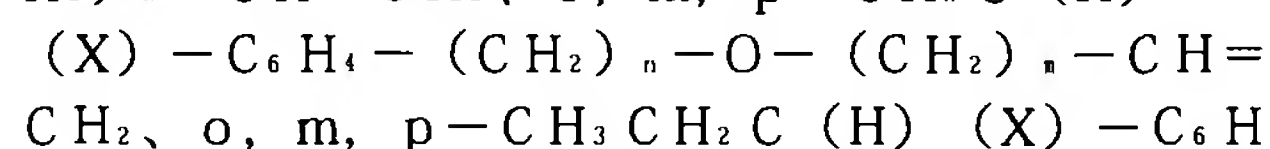
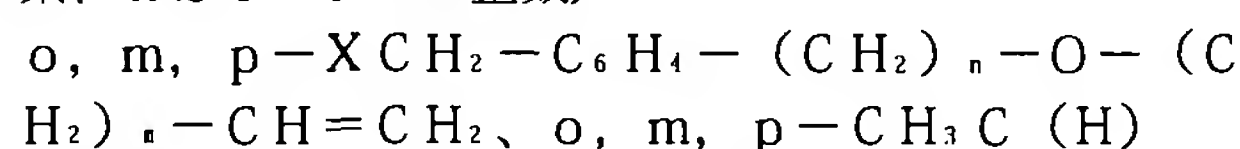
10 【化3】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 $n$ は1~20の整数、 $m$ は0~20の整数)

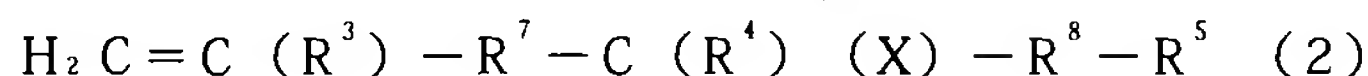


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 $n$ は0~20の整数)



アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式2で示される化合物が挙げられる。

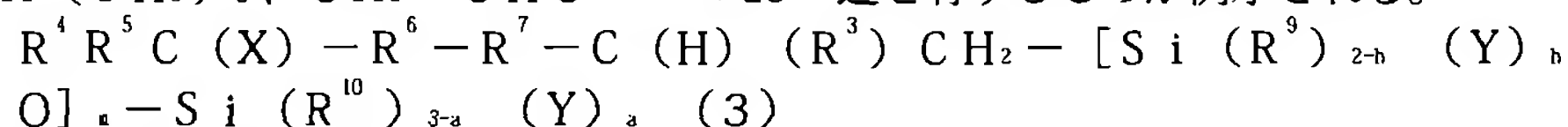
\*



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $X$ は上記に同じ、 $R^8$ は、直接結合、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す)

$R^6$  は直接結合、または炭素数 1 ～ 20 の 2 価の有機基（1 個以上のエーテル結合を含んでも良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 $R^8$  として  $C(O)O$  基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 $R^7$  が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 $R^8$  としては  $C(O)O$  基、 $C(O)$  基、フェニレン基が好ましい。

【0049】一般式2の化合物を具体的に例示するならば、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}$



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ は上記に同じ、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(R')_3SiO-$  ( $R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^9$ または $R^{10}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$ が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする)一般式3の化合物を具体的に例示するならば、 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、(上記の各式において、 $X$ は塩素、臭素、ヨウ素、 $n$ は0～20の整数、)

$$\begin{aligned} & \text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, \text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O} \\ & (\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, \text{C} \\ & \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, \text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n \end{aligned}$$

\* (H) (X) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>=CHC (H) (X) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R、CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R、CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R、CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C (H) (X) -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C (H) (X) -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C (H) (X) -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

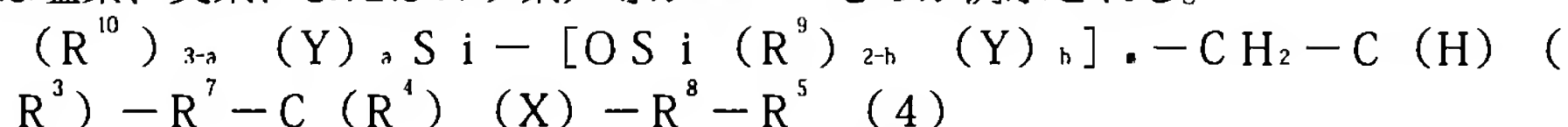
【0050】アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、 $\text{o-}, \text{m-}, \text{p-C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、 $\text{o-}, \text{m-}, \text{p-C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数）等である。

【0051】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としては特に限定されず、例えば一般式3に示す構造を有するものが例示される。

$\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

$\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

—O—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—O—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、  
o, m, p—CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—  
(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—O—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(上記  
の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が\*



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、a、  
b、m、X、Yは上記に同じ)このような化合物を具体  
的に例示するならば、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C

(H)(X)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(H)(X)—CO<sub>2</sub>R、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(H)(X)—CO<sub>2</sub>R、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(H)(X)—CO<sub>2</sub>R、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(H)(X)—CO<sub>2</sub>R、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H)(X)—CO<sub>2</sub>R、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H)(X)—CO<sub>2</sub>R、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>C(H)(X)—CO<sub>2</sub>R、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>C(H)(X)—CO<sub>2</sub>R、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(H)(X)—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(H)(X)—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H)(X)—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H)(X)—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等が挙げられる。

【0053】上記ヒドロキシ基を持つ有機ハロゲン化  
物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限  
定されず、下記のようなものが例示される。HO—(C  
H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—OC(O)C(H)(R)(X) (上記の各式  
において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原  
子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、ア  
ラルキル基、nは1～20の整数)上記アミノ基を持つ

\* 挙げられる。

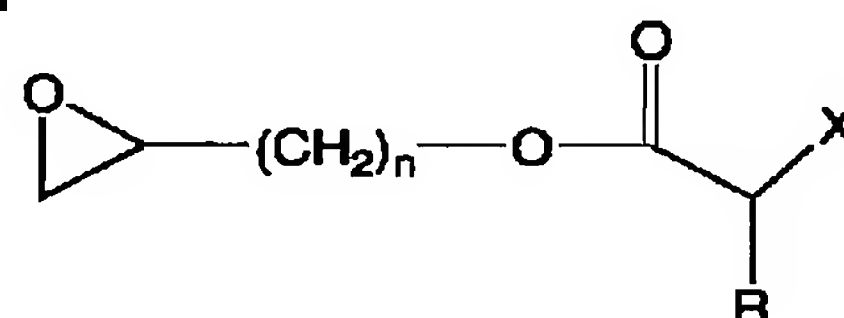
【0052】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン  
化物としてはさらに、一般式4で示される構造を有する  
ものが例示される。

有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物  
としては特に限定されず、下記のようなものが例示され  
る。

H<sub>2</sub>N—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—OC(O)C(H)(R)(X)  
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ  
素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、  
アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)上記  
エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化  
スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のような  
ものが例示される。

【0054】

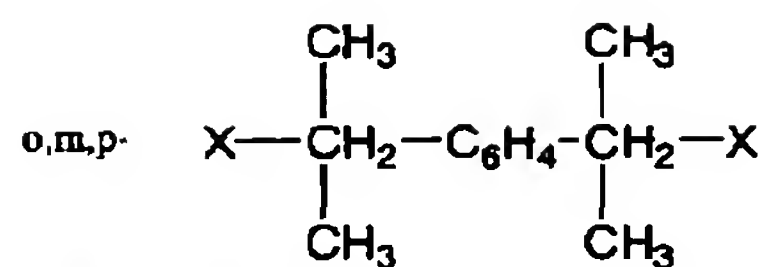
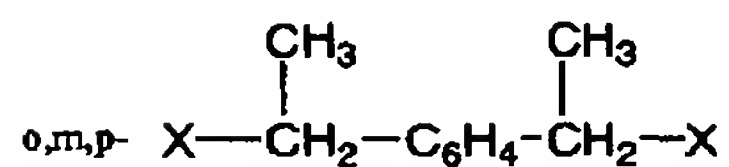
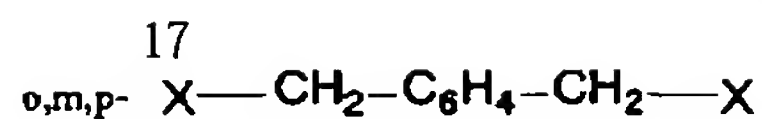
【化4】



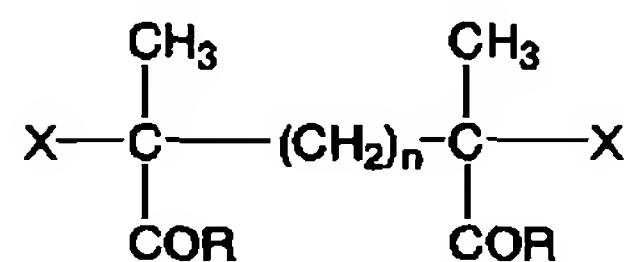
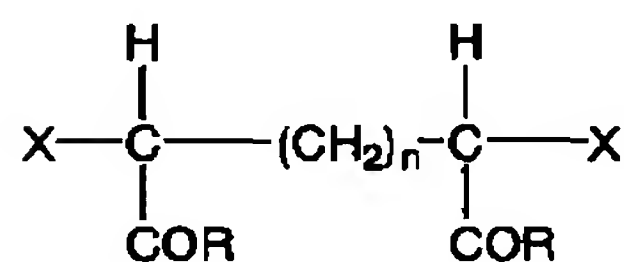
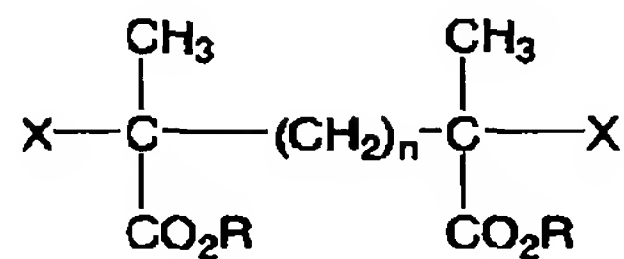
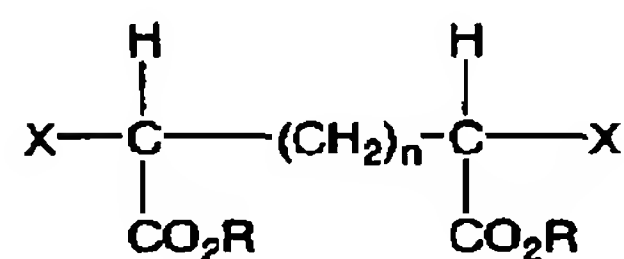
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ  
素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、  
アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)本発  
明の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得る  
ためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、  
またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用い  
るのが好ましい。具体的に例示するならば、

【0055】

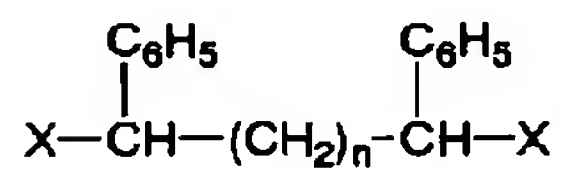
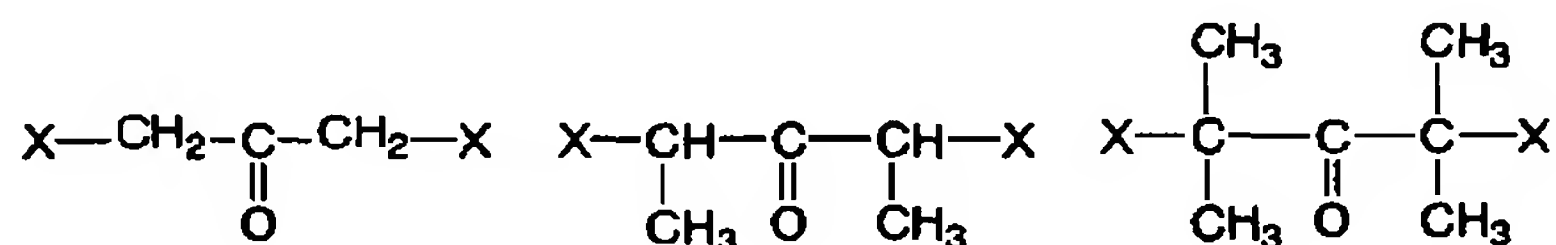
【化5】



(式中、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

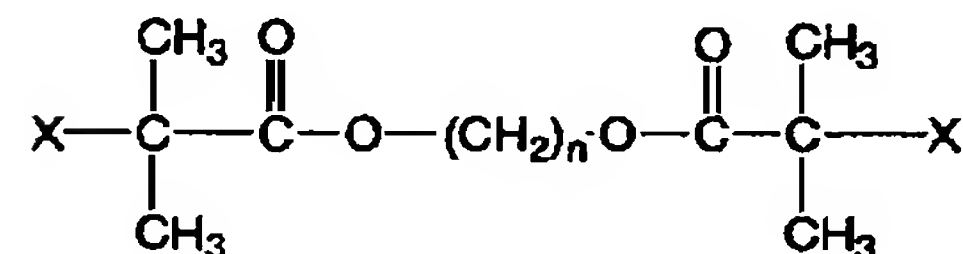
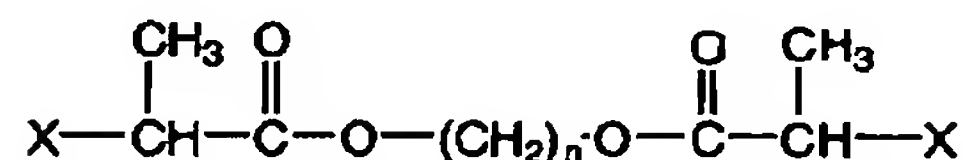
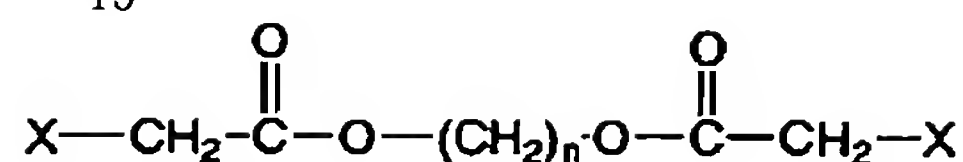


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

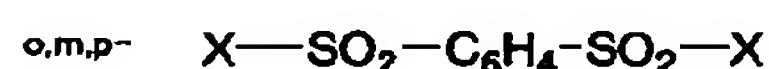
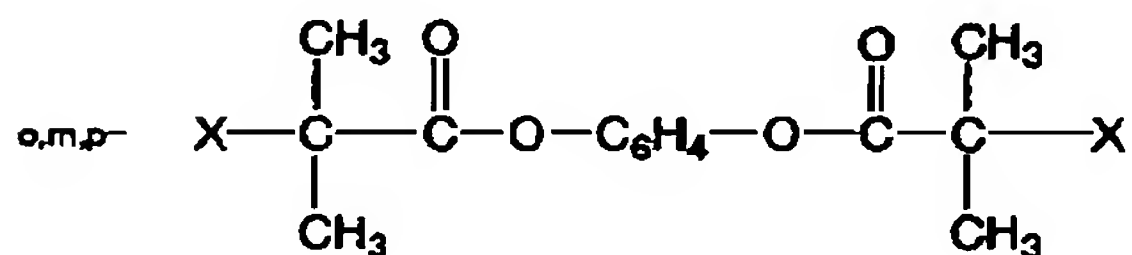
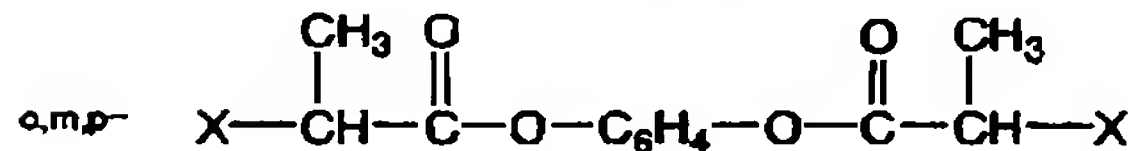
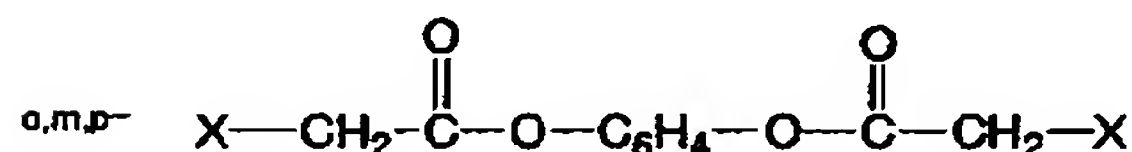
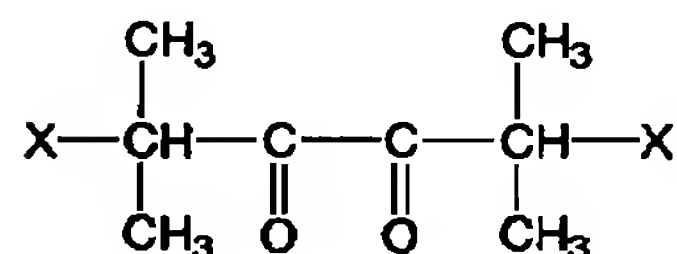
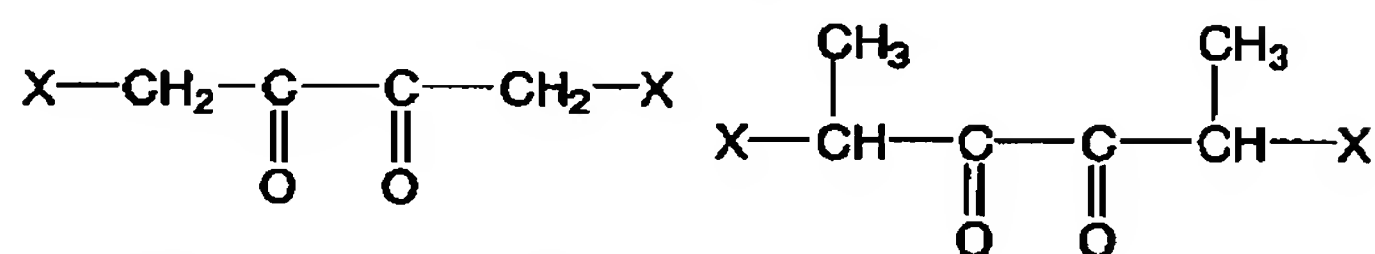
【0056】

【化6】

19



(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等があげられる。

【0057】この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

【0058】重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペン

タメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体( $RuCl_2(PPh_3)_3$ )も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体( $FeCl_2(PPh_3)_2$ )、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体( $NiCl_2(PPh_3)_2$ )、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体( $NiBr_2(PBu_3)_2$ )も、触媒として好適である。

【0059】重合は無溶剤または各種の溶剤中に行うことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホル

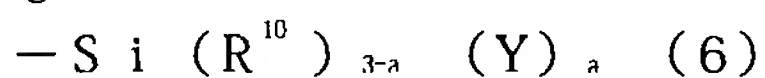
ム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用\*



{式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$  ( $\text{R}'$  は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の $\text{R}'$  は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^9$  または  $\text{R}^{10}$  が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{Y}$  は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{Y}$  が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$  は0, 1, 2, または3を、また、 $b$  は0, 1, または2を示す。 $m$  は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$  であることを満足するものとする。} で表される基があげられる。

【0061】加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

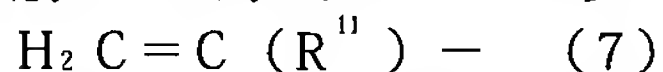
【0062】加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、 $(a+\sum b)$  は1~5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式6



(式中、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{Y}$ 、 $a$  は前記と同じ。) で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

#### アルケニル基

本発明におけるアルケニル基は、限定はされないが、一般式7で表されるものであることが好ましい。



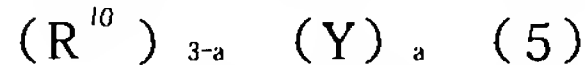
(式中、 $\text{R}^{11}$  は水素原子あるいは炭素数1~20の炭化水素基である) 一般式7において、 $\text{R}^{11}$  は水素原子あるいは炭素数1~20の炭化水素基であり、具体的には以

\* いることができる。また、限定はされないが、重合は0℃~200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50~150℃である。＜官能基＞ビニル系重合体(I)の架橋性官能基としては、限定はされないが、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、重合性の炭素-炭素二重結合、エポキシ基等が好ましい。

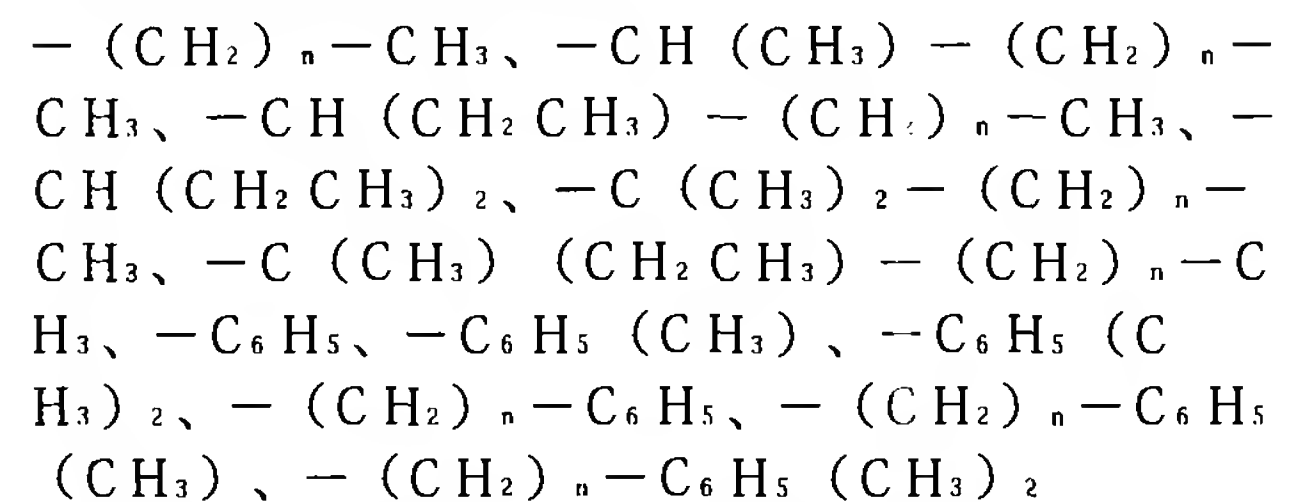
【0060】以下にこれらの官能基について説明する。

#### 架橋性シリル基

本発明の架橋性シリル基としては、一般式5；



下のような基が例示される。



( $n$  は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

これらの内では、水素原子が好ましい。

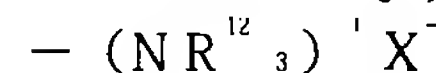
【0063】さらに、限定はされないが、重合体(I)のアルケニル基が、その炭素-炭素二重結合と共役するカルボニル基、アルケニル基、芳香族環により活性化されていないことが好ましい。

【0064】アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式は、特に限定されないが、炭素-炭素結合、エステル結合、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。

#### アミノ基

本発明におけるアミノ基としては、限定はされないが、 $-\text{NR}^{12}_2$

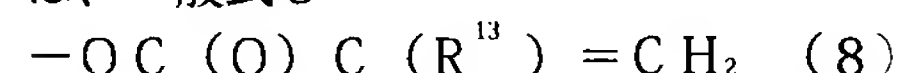
( $\text{R}^{12}$  は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、2個の $\text{R}^{12}$  は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。) が挙げられるが、



( $\text{R}^{12}$  は上記と同じ。 $\text{X}^-$  は対アニオン。) に示されるアンモニウム塩であっても何ら問題はない。上記式中、 $\text{R}^{12}$  は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、例えば、水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基等が挙げられる。2個の $\text{R}^{12}$  は互いに同一でもよく、異なってもよい。また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。

#### 重合性の炭素-炭素二重結合

重合性の炭素-炭素二重結合を有する基は、好ましくは、一般式8；



(式中、 $\text{R}^{13}$  は水素、または、炭素数1~20の一価の有機基を表す。) で表される基であり、更に好ましく

は、 $R^{13}$  が、水素、または、メチル基である基である。

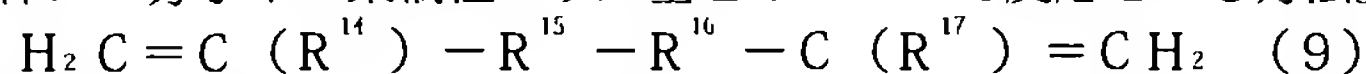
【0065】一般式8において、 $R^{13}$  の具体例としては特に限定されず、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$  ( $n$ は2～19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等が挙げられるが、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

＜官能基導入法＞以下に、本発明のビニル系重合体

(I)への官能基導入法について説明するが、これに限定されるものではない。

【0066】まず、末端官能基変換により架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基を導入する方法について記述する。これらの官能基はお互いに前駆体となりうるので、架橋性シリル基から遡る順序で記述していく。

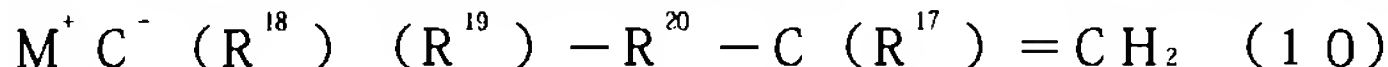
【0067】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては、(A)アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法 (B) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に一分子中に架橋性シリル基とイ\*



(式中、 $R^{14}$  は水素またはメチル基を示し、 $R^{15}$  は $-C(O)O-$ 、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を示し、 $R^{16}$  は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 $R^{17}$  は水素、または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0070】(A-b) リビングラジカル重合によりビ\*



(式中、 $R^{17}$  は上記に同じ、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  はともにカルバニオン $C^-$ を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 $R^{20}$  は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 $M^+$  はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す)  
 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C$

(O)Rおよび $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0073】(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化

\* ソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法 (C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法 (D) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法 (E) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法；などがあげられる。

【0068】(A)の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は種々の方法で得られる。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

【0069】(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式9に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

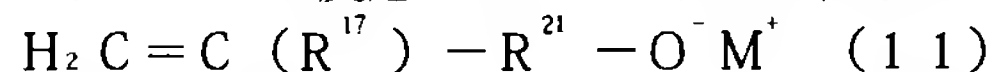
\* ニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

【0071】(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

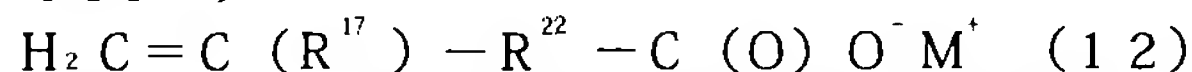
【0072】(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式10に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0074】(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 $R^{17}$ 、 $M^+$  は上記に同じ。 $R^{21}$  は炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 $R^{17}$ 、 $M^+$  は上記に同じ。 $R^{22}$  は直接結合、ま

たは炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)などが挙げられる。

【0075】上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

【0076】またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する10 方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

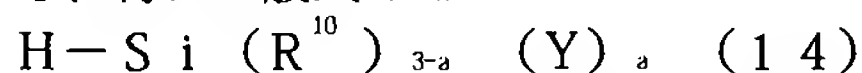
【0077】(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

【0078】(A-i) (メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の20 塩基存在下に反応させる方法。

【0079】(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含\*



{式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ ( $\text{R}'$  は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $\text{R}'$  は同一であってもよく、異なっているいてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^9$  または $\text{R}^{10}$  が2 30 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているいてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっているいてもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。} これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式14



(式中、 $\text{R}^{10}$ 、Y、aは前記に同じ)で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

【0083】上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、

\* 有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法；等が挙げられる。

【0080】本発明では(A-a)(A-b)のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(A-b)の方法がさらに好ましい。

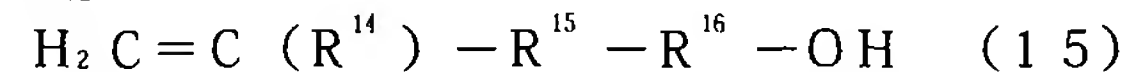
【0081】反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A-f)の方法がさらに好ましい。

【0082】また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式13で示される化合物が例示される。

$\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 等が挙げられる。

【0084】(B)および(A-g)～(A-j)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0085】(B-a)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記的一般式15に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0086】(B-b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

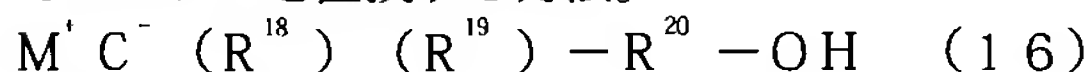
(B-c)例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式16に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



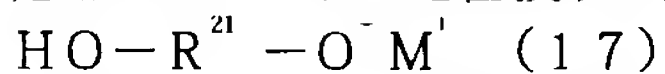
(式中、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、は上記に同じ)

$R^{18}$ 、 $R^{19}$ の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C$

(O) Rおよび $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0087】(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0088】(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式17あるいは18に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

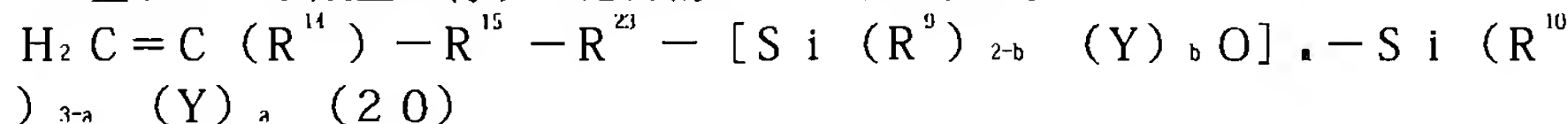


(式中、 $R^{21}$  および  $M'$  は前記に同じ)



(式中、 $R^{22}$  および  $M'$  は前記に同じ)

(B-j) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物\*

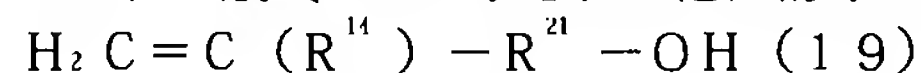


(式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $Y$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ は上記に同じ。 $R^{23}$ は、直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好まし

\*を反応させる方法。

【0089】このような化合物としては特に限定されないが、一般式19に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 $R^{14}$  および  $R^{21}$  は上述したものと同様である。)

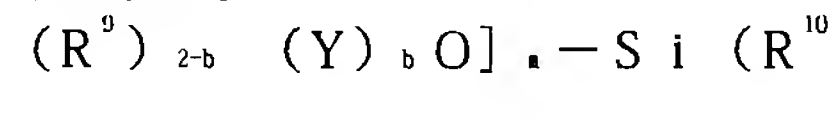
上記一般式19に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。等が挙げられる。

【0090】本発明では(B-a)~(B-e)及び(B-j)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(B-b)の方法がさらに好ましい。

【0091】反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(B-i)の方法がさらに好ましい。

【0092】また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物としては、例えばγ-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

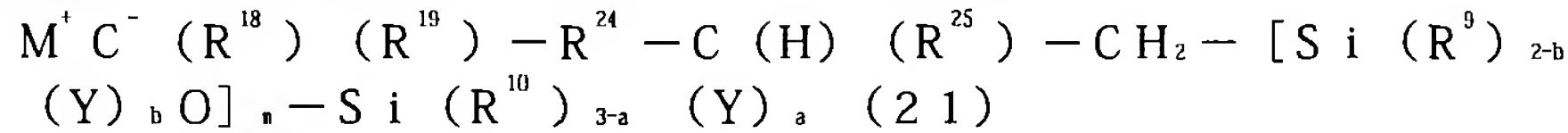
【0093】(C)の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのような、下記一般式20で示すものが挙げられる。



い。(D)の連鎖移動剤法で用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-14068、特公平4-55444に示される、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

【0094】(E)の方法で用いられる、上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラ

ジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオ\*



(式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $Y$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、は前記に同じ。 $R^{24}$ は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、 $R^{25}$ は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。)

$R^{18}$ 、 $R^{19}$ の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

### エポキシ基

本発明において反応性官能基を末端に有するビニル系重合体は、限定はされないが、以下の工程：

- (1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することによってビニル系重合体を製造し；
- (2) 続いて反応性官能基とエチレン性不飽和基を併せ持つ化合物を反応させる；ことにより製造される。

【0095】また、原子移動ラジカル重合において、重合終期にアリルアルコールを反応させ、その後、水酸基とハロゲン基でエポキシ環化させる方法も挙げられる。

### アミノ基

アミノ基を少なくとも1つ主鎖末端に有するビニル系重合体を製造する方法としては、以下の工程が挙げられる。

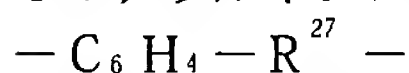
- (1) ハロゲン基を少なくとも1つ主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、
- (2) 末端ハロゲン基を、アミノ基含有化合物を用いてアミノ基を有する置換基に変換する。

【0096】アミノ基を有する置換基としては、特に限定されないが、一般式22に示される基が例示される。



(式中、 $R^{26}$ は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 $R^{12}$ は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、2個の $R^{12}$ は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)

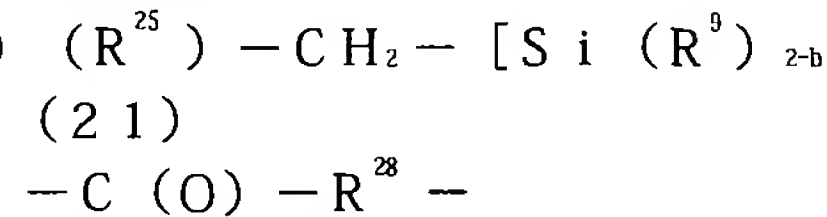
上記一般式22において、 $R^{26}$ は1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基であり、例えば炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～20のアラルキレン基などが挙げられるが、



(式中、 $C_6H_4$ はフェニレン基、 $R^{27}$ は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～14の2価の有機基を表す。)

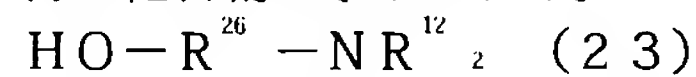
または、

\* $N$ を併せ持つ化合物としては一般式21で示すものが挙げられる。



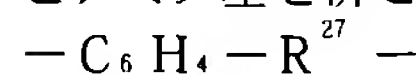
(式中、 $R^{28}$ は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～19の2価の有機基を表す。)が好ましい。

【0097】ビニル系重合体の末端ハロゲンを変換することにより、重合体末端にアミノ基を導入することができる。置換方法としては特に限定されないが、反応を制御しやすいという点からアミノ基含有化合物を求核剤とする求核置換反応が好ましい。このような求核剤として例えば、一般式23に示される水酸基とアミノ基を併せ持つ化合物が挙げられる。

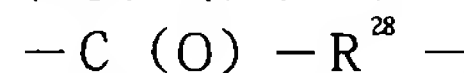


(式中、 $R^{26}$ は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 $R^{12}$ は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、2個の $R^{12}$ は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)

上記一般式23において、 $R^{26}$ は1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基であり、例えば炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～20のアラルキレン基などが挙げられる。これらの水酸基とアミノ基を併せ持つ化合物の中で、 $R^{26}$ が、



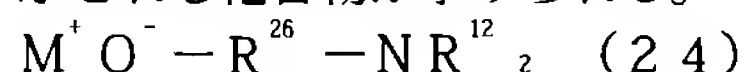
(式中、 $C_6H_4$ はフェニレン基、 $R^{27}$ は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～14の2価の有機基を表す)で表されるアミノフェノール類；



(式中、 $R^{28}$ は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～19の2価の有機基を表す)で表されるアミノ酸類；が好ましい。

【0098】具体的な化合物として、例えばエタノールアミン；*o*、*m*、*p*-アミノフェノール；*o*、*m*、*p*- $NH_2-C_6H_4-CO_2H$ ；グリシン、アラニン、アミノブタン酸等が挙げられる。

【0099】アミノ基とオキシアニオンを併せ持つ化合物を求核剤として用いることもできる。このような化合物としては特に限定されないが、例えば、一般式24に示される化合物が挙げられる。

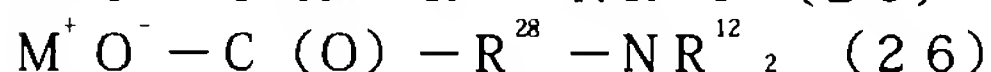
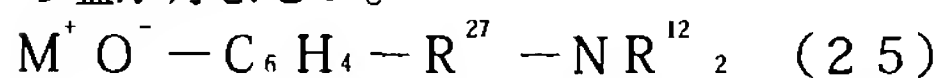


(式中、 $R^{26}$ は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 $R^{12}$ は水素または炭素数1～20の1価の有機

基であり、2個の $R^{12}$ は互いに同一でもよく異なっているてもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。 $M^+$ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表す。)

上記一般式24において、 $M^+$ は、オキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、好ましくは、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである。上記4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。

【0100】上記のアミノ基とオキシアニオンを併せ持つ化合物のうち、置換反応のコントロールがし易い、入手が容易であるという点から、一般式25に示すアミノフェノール類の塩、または一般式26に示すアミノ酸類の塩が好ましい。



(式中、 $C_6H_4$ はフェニレン基、 $R^2$ は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~14の2価の有機基、 $R^3$ は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~19の2価の有機基を表す。 $R^{12}$ は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、2個の $R^{12}$ は互いに同一でもよく異なっているてもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。 $M^+$ は上記と同じ。)

一般式24~26に示されるオキシアニオンを有する化合物は、一般式23に示される化合物を塩基性化合物と作用させることにより容易に得られる。

【0101】塩基性化合物としては各種のものを使用できる。例示すると、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等が挙げられる。上記塩基の使用量は、特に制限はないが、上記前駆体に対して、0.5~5当量、好ましくは0.8~1.2当量である。

【0102】上記前駆体と上記塩基を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等

の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0103】 $M^+$ が4級アンモニウムイオンであるオキシアニオンを有する化合物は、 $M^+$ がアルカリ金属イオンであるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。上記4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0104】重合体末端ハロゲンの置換反応に用いられる溶媒は各種のものが使用されてよい。例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0105】反応温度は0~150℃で行うことができる。また、アミノ基含有化合物の使用量は、特に制限されないが、重合体末端ハロゲンに対して、1~5当量であり、好ましくは1~1.2当量である。求核置換反応を加速するために、反応混合物中に塩基性化合物を添加してもよい。このような塩基性化合物としては既に例示したもののほかに、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等が挙げられる。

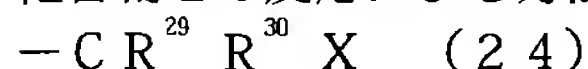
【0106】求核置換反応に用いられるアミノ基含有化合物のアミノ基が、求核置換反応に影響を及ぼす場合には、適当な置換基により保護することが好ましい。このような置換基としては、ベンジルオキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、9-フルオレニルメトキシカルボニル基等が例示される。

【0107】また、アジドアニオンによりビニル系重合体のハロゲン末端を置換した後、LAH等により還元する方法が挙げられる。

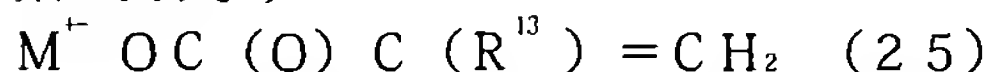
#### 重合性の炭素-炭素二重結合

本発明の重合体(I)に重合性の炭素-炭素二重結合を導入する方法としては、限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。

①ビニル系重合体のハロゲン基を、ラジカル重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物で置換することにより製造する方法。具体例としては、一般式24で表される構造を有するビニル系重合体と、一般式25で示される化合物との反応による方法。

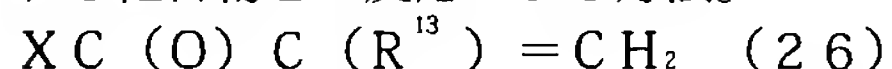


(式中、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



(式中、 $R^{13}$ は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。 $M^+$ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

②水酸基を有するビニル系重合体と、一般式26で示される化合物との反応による方法。



(式中、 $R^{13}$ は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

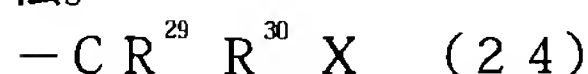
③水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式27で示される化合物との反応による方法。



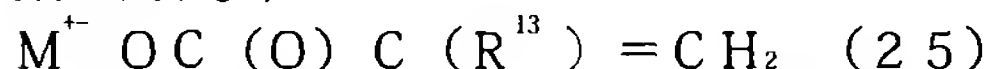
(式中、 $R^{13}$ は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。 $R^{31}$ は炭素数2~20の2価の有機基を表す。)以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

【0108】上記①の方法について説明する。

①一般式24で表される末端構造を有するビニル系重合体と、一般式25で示される化合物との反応による方法。



(式中、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



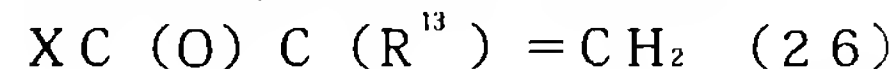
(式中、 $R^{13}$ は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。 $M^+$ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

一般式24で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

【0109】一般式25で表される化合物としては特に限定されないが、 $R^{13}$ の具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$  ( $n$ は2~19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 、等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。 $M^+$ はオキシアニオンの対カチオンであり、 $M^+$ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。一般式25のオキシアニオンの使用量は、一般式24のハロゲン基に対して、好ましくは1~5当量、更に好ましくは1.0~1.2当量である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル、等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0~150℃で、重合性の末端基を保持するために好ましくは室温~100℃で行う。

【0110】上記②の方法について説明する。

②水酸基を有するビニル系重合体と、一般式26で示される化合物との反応による方法。



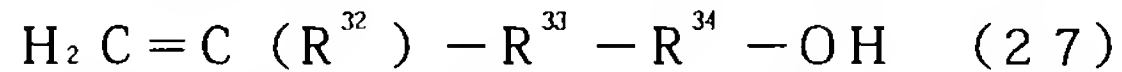
(式中、 $R^{13}$ は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

一般式26で表される化合物としては特に限定されないが、 $R^{13}$ の具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$  ( $n$ は2~19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 、等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

【0111】水酸基を、好ましくは末端に、有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により水酸基を有するビニル系重合

体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

【0112】(a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式27等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

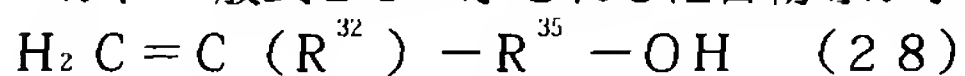


(式中、 $\text{R}^{32}$  は炭素数1～20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、互いに同一であっても異なってもよい。 $\text{R}^{33}$  は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、または

$\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ もしくは $\text{p}-$ フェニレン基を表す。 $\text{R}^{34}$  は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 $\text{R}^{33}$  がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 $\text{R}^{33}$  がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

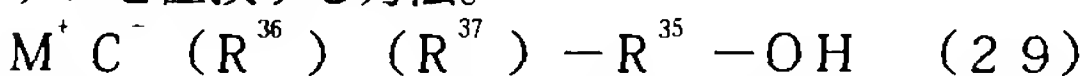
【0113】(b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。



(式中、 $\text{R}^{32}$  は上述したものと同様である。 $\text{R}^{35}$  は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。) 上記一般式28に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式24で表されるような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式24で表されるような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式29に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

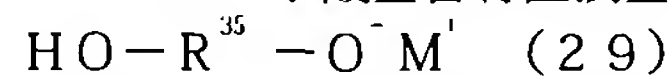


(式中、 $\text{R}^{35}$  は上述したものと同様である。 $\text{R}^{36}$  および  $\text{R}^{37}$  はともにカルバニオン $\text{C}^-$ を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭

素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。 $\text{R}^{36}$  および  $\text{R}^{37}$  の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$  (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$  (ケト基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$  (アミド基)、 $-\text{COSR}$  (チオエステル基)、 $-\text{CN}$  (ニトリル基)、 $-\text{NO}_2$  (ニトロ基)等が挙げられる。置換基 $\text{R}$ は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。 $\text{R}^{36}$  および  $\text{R}^{37}$  としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$  および  $-\text{CN}$  が特に好ましい。)

(e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式24で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0115】(f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式24で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式29等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式30等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 $\text{R}^{35}$  および  $\text{M}^+$  は上述したものと同様である。)



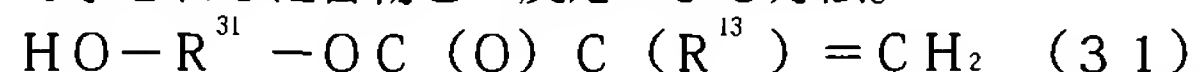
(式中、 $\text{R}^{35}$  および  $\text{M}^+$  は上述したものと同様である。)

本発明では(a)～(b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(b)の方法がさらに好ましい。

【0116】また(c)～(f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(f)の方法がさらに好ましい。

【0117】上記③の方法について説明する。

③水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式31で示される化合物との反応による方法。



(式中、 $\text{R}^{13}$  は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 $\text{R}^{31}$  は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

一般式31で表される化合物としては特に限定されないが、 $\text{R}^{13}$  の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  ( $n$ は2～19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。具体的な化

合物としては、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。

【0118】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通り。

【0119】ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トルイレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トルイレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

【0120】よりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物 (b) としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

<<飽和炭化水素系重合体 (I I)>>本発明の架橋性基を有する飽和炭化水素系重合体 (I I) は単独あるいは2種以上併用することができる。

<主鎖>本発明の飽和炭化水素系重合体 (I I) の主鎖は、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレンなどがあげられる。

【0121】本発明の飽和炭化水素系重合体 (I I) の主鎖は、(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(2) ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合又は共重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加するなどの方法により得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましい。

【0122】イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%以下(重量%、以下同じ)、さらに好ましくは30%以下、とくに好ましくは10%以下の範囲で含有してもよい。このような単量体成分としては、たとえば、炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共

重合体成分としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 $\beta$ -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0123】また、イソブチレンと共重合性を有する単量体として、ビニルシラン類やアリルシラン類を使用すると、ケイ素含有量が増加しシランカップリング剤として作用しうる基が多くなり、得られる組成物の接着性が向上する。水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体のばあいと同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単量体単位を含有させてもよい。

【0124】また、本発明の飽和炭化水素系重合体 (I I) の主鎖には、本発明の目的が達成される範囲で、ブタジエン、イソプレンなどのポリエン化合物のような重合後二重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下、さらには5%以下、とくに1%以下の範囲で含有させてもよい。飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体または水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は500~50,000程度であるのが好ましく、とくに1,000~30,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすいなどの点から好ましい。

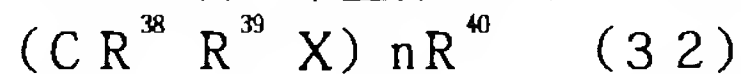
<主鎖の合成法>本発明の飽和炭化水素系重合体 (I I) の主鎖を合成する方法は限定されないが、分子量や官能基導入の制御のしやすさからリビングカチオン重合が好ましい。

#### リビングカチオン重合

リビングカチオン重合とは、カチオン重合の問題点である、成長カルベニウムイオンの異性化や連鎖移動反応、停止反応を抑えた重合法で、生長末端が見かけ上失活することなく、重合が進行していく重合のことである。見かけ上というのは、上述したリビングラジカル重合と同様に、末端が不活性化されたものと活性化されたものが

平衡状態にありながら生長していくものも含まれる。リビングカチオン重合の報告例としては、東村ら (Macromolecules, 17, 265, 1984) のヨウ化水素とヨウ素を組み合わせた開始剤を用いてビニルエーテルを重合したもの、ケネディら (特開昭62-48704、特開昭64-62308) の、有機カルボン酸やエステル類あるいはエーテル類を開始剤として、ルイス酸と組み合わせて、イソブチレンなどのオレフィン単量体を重合したもの等が挙げられる。

【0125】リビングカチオン重合は、限定はされないが、下記一般式32で表わされる化合物の存在下に、カチオン重合性単量体を重合させるものである。



(式中Xはハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基またはアシロキシ基から選ばれる置換基、 $R^{38}$ 、 $R^{39}$ はそれぞれ水素原子または炭素数1～6の1価炭化水素基で $R^{38}$ 、 $R^{39}$ は同一であっても異なっても良く、 $R^{40}$ は多価芳香族炭化水素基または多価脂肪族炭化水素基であり、nは1～6の自然数を示す。)

#### リビングカチオン重合のモノマー

本発明のリビングカチオン重合に用いられるモノマーは特に限定されないが、上記の重合体(I I)の主鎖を構成するモノマーを用いることができ、好ましくはイソブチレンである。

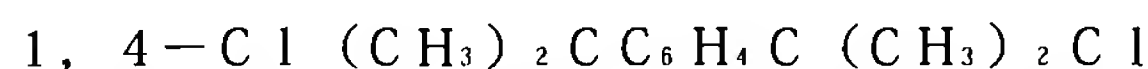
#### リビングカチオン重合の開始剤

上記一般式32で表わされる化合物は開始剤となるものでルイス酸等の存在下炭素陽イオンを生成し、カチオン重合の開始点になると考えられる。本発明で用いられる一般式32の化合物の例としては、次のような化合物等が挙げられる。

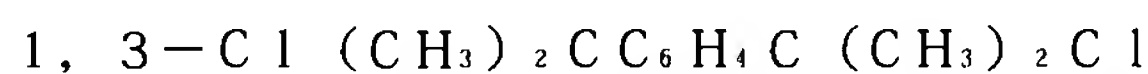
(1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼン



1, 4-ビス(1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼン



1, 3-ビス(1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼン



1, 3, 5-トリス(1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼン



1, 3-ビス(1-クロルー1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル) ベンゼン

1, 3-(C(CH\_3)\_2Cl)\_2-5-(C(CH\_3)\_3)C\_6H\_3

これらの中でも特に好ましいのはビス(1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼン [C\_6H\_4(C(CH\_3)\_2Cl)\_2] である [なおビス(1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼンは、ビス(α-クロロイソプロピル) ベンゼン、ビス(2-クロロー2-プロピル) ベンゼンあるいはジクミルクロライドとも呼ばれる]。これは2官

能開始剤であり、これから重合を開始すると両末端が成長末端となる重合体を得られる。

#### リビングカチオン重合の触媒

リビングカチオン重合に際し、さらにルイス酸触媒を共存させることもできる。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、TiCl\_4、TiBr\_4、BCl\_3、BF\_3、BF\_3·OEt\_2、SnCl\_4、SbCl\_5、SbF\_5、WCl\_6、TaCl\_5、VCl\_5、FeCl\_3、ZnBr\_2、AlCl\_3、AlBr\_3等の金属ハロゲン化物；Et\_2AlCl、EtAlCl\_2等の有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、TiCl\_4、BCl\_3、SnCl\_4が好ましい。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、使用する単量体の重合特性あるいは重合濃度等を鑑みて設定することができる。通常は一般式32で表される化合物に対して0.1～100モル当量使用することができ、好ましくは1～60モル当量の範囲である。

#### リビングカチオン重合の電子供与体成分

リビングカチオン重合に際しては、さらに必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって分子量分布の狭い構造が制御された重合体が生成する。使用可能な電子供与体成分としては特に限定されないが、例えば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。

#### リビングカチオン重合の重合条件

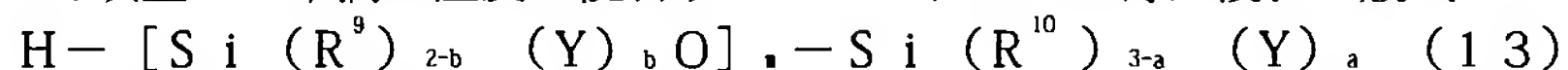
リビングカチオン重合は必要に応じて溶剤中で行うことができ、このような溶剤としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければ特に制約なくどれでも使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、n-プロピルクロライド、n-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2, 3, 3-トリメチルペンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。これらの中では、トルエン混合溶媒が、環境に対する安全性と重合物性等から好ましい。また、炭素数3～8の1級及び/又は2級のモノハロゲン化炭化水素も好適に使用できる。この具体例としては、例えば、1

ークロロプロパン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルブタン、1-クロロ-3-メチルブタン、1-クロロ-2, 2-ジメチルブタン、1-クロロ-3, 3-ジメチルブタン、1-クロロ-2, 3-ジメチルブタン、1-クロロペンタン、1-クロロ-2-メチルペンタン、1-クロロ-3-メチルペンタン、1-クロロ-4-メチルペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロ-2-メチルヘキサン、1-クロロ-3-メチルヘキサン、1-クロロ-4-メチルヘキサン、1-クロロ-5-メチルヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、2-クロロプロパン、2-クロロブタン、2-クロロペンタン、2-クロロヘキサン、2-クロロヘプタン、2-クロロオクタン、クロロベンゼン等が使用でき、これらは1種又は2種以上を組み合わせ使用できる。これらの中でも、重合体の溶解度、分解による無害化の容易さ、コスト等のバランスから、1-クロロブタンが好ましく使用できる。

【0126】これらの溶剤は、重合体を構成する単量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して単独又は2種以上を組み合わせ使用される。

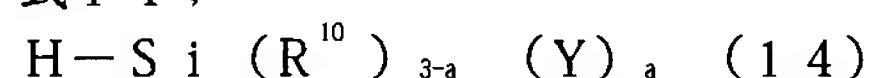
溶剤の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、重合体の濃度が1~50wt%、好ましくは5~35wt%となるように決定される。

【0127】実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下例えば-100℃以上0℃未満の温度で混合す \*



{式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$  は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-(R'$  は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$  は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^9$  または $R^{10}$  が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y$  は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$  が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$  は0, 1, 2, または3を、また、 $b$  は0, 1, または2を示す。 $m$  は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

これらヒドロシラン化合物の中でも、好ましくは、一般式14;



(式中、 $R^{10}$ 、 $Y$ 、 $a$  は前記に同じ)で表されるヒドロシラン化合物を白金触媒を用いて付加させる反応(ヒドロシリル化反応)により得ることができる。ヒドロシラン化合物としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類; トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラ

\*る。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は-30℃~-80℃である。

<官能基>飽和炭化水素系重合体(II)の架橋性官能基としては、限定はされないが、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基等が好ましい。これらの基の説明は、上記のビニル系重合体(I)の架橋性官能基について説明したものと同様である。

10 【0128】これらの基の重合体(II)への導入法を以下に説明する。

#### 架橋性シリル基

以下に架橋性シリル基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について説明する。架橋性シリル基を有する飽和炭化水素系重合体のうち、分子鎖末端に架橋性シリル基を有する飽和炭化水素系重合体は、イニフアー法と呼ばれる重合法(イニフアーと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法)で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型飽和炭化水素系重合体を用いて製造することができる。架橋性シリル基を有する飽和炭化水素系重合体の製法としては、例えば重合反応により得られる三級炭素-塩素結合を有する重合体の末端の脱ハロゲン化水素反応や、三級炭素-塩素結合を有する重合体の末端とアリルトリメチルシランとの反応等により末端に不飽和基を有するポリイソブチレンを得た後、一般式13;

ン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類; メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類; ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

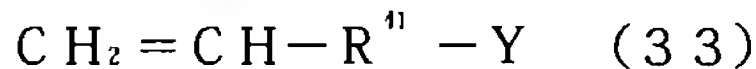
40 【0129】このような製造法は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特許公報第2539445号の各明細書などに記載されている。また、分子鎖内部に架橋性シリル基を有するイソブチレン系重合体は、イソブチレンを含有するモノマー中に、架橋性シリル基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合せしめることにより製造される。

50 【0130】さらに、分子鎖末端に架橋性シリル基を有するイソブチレン系重合体を製造する重合反応の際に、主成分であるイソブチレンモノマー以外に架橋性シリル基を有するビニルシラン類やアリルシラン類などを共重合せしめたのち末端に架橋性シリル基を導入することに

より、末端および分子鎖内部に架橋性シリル基を有するイソブチレン系重合体が製造される。

【0131】架橋性シリル基を有するビニルシラン類やアリルシラン類としては、たとえば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0132】また本発明において、架橋性シリル基を有する飽和炭化水素系重合体として、架橋性シリル基を有する水添ポリブタジエン重合体を挙げることができる。架橋性シリル基を有する水添ポリブタジエン重合体は、オレフィン基を有する水添ポリブタジエン重合体のヒドロシリル化反応により得ることができる。末端オレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体は、たとえば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を $-\text{ONa}$ や $-\text{OK}$ などのオキシメタル基にした後、一般式33：



〔式中、Yは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、 $\text{R}^{41}$ は $-\text{R}^{42}-$ 、 $-\text{R}^{42}-\text{OCO}-$ または $-\text{R}^{42}-\text{CO}-$  ( $\text{R}^{42}$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基で、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が好ましい)で示される2価の有機基で、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{R}^{43}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$  ( $\text{R}^{43}$ は炭素数1~10の炭化水素基)より選ばれる2価の基がとくに好ましい〕で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより得ることができる。

【0133】末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ のごときアルカリ金属； $\text{NaH}$ のごとき金属水素化物； $\text{NaOCH}_3$ のごとき金属アルコキシド； $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ などのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とはほぼ同じ分子量をもつ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式33の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのごとき、1分子中にハロゲンを2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、その後一般式33で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

【0134】前記一般式33で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、たとえばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンなどがあげられるが、それらに限定されるものではない。これらのうちではアリルクロライドが安価であり、しかも容易に反応するので好ましい。

【0135】前記末端オレフィン水添ポリブタジエン重合体への架橋性シリル基の導入方法としては、分子鎖末端に架橋性シリル基を有するイソブチレン系重合体の場合と同様、ヒドロシラン化合物を白金系触媒を用いて付加反応をおこなうものが挙げられる。前記のように架橋性シリル基を有する飽和炭化水素系重合体が、芳香環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機系重合体やオキシアルキレン系重合体のような従来のゴム系重合体よりなるシーリング剤などくらべて、著しく耐候性がよくなる。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので耐水性がよく、湿気透過性の低い硬化物になる。

#### アルケニル基

リビングカチオン重合により製造される重合体に、アルケニル基を導入する方法は、特に限定されないが、以下のような方法が挙げられる。

##### ①アリルシランを用いる方法

特開昭63-105005号公報に開示。イニファーマ法のリビングカチオン重合で得られる重合直後あるいは生成後のポリマーをアリルトリメチルシランと反応させることにより、末端にアリル基を有するポリマーを得る。

##### ②非共役ジエンを用いる方法

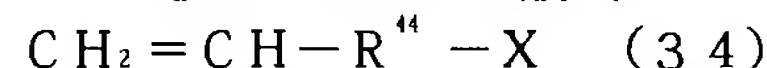
特開平4-288309号公報に開示。イニファーマ法のリビングカチオン重合系に1、7-オクタジエンのような非共役ジエンを添加することにより、末端にアリル基を有するポリマーを得る。

##### ③有機金属試薬を用いる方法

特開平4-311705号公報に開示。グリニャール試薬、アルキルリチウムを用いて、ポリイソブチレン系ポリマーの塩素原子末端のアルキル化を行う。アルケニル基を有するグリニャール試薬を用いるとアルケニル基が導入される。

##### ④水酸基を変換する方法

末端、主鎖、あるいは側鎖の水酸基を $-\text{ONa}$ や $-\text{OK}$ などの基にしたのち一般式34

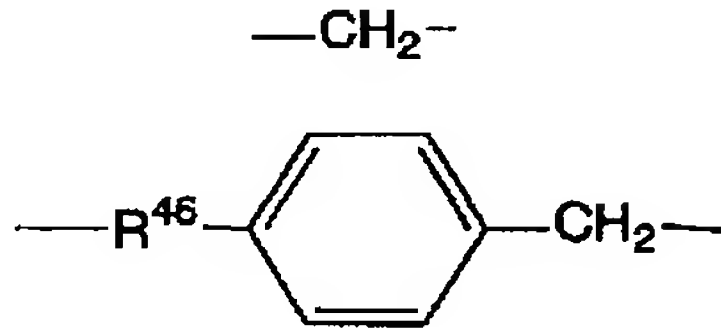


〔式中、Xは塩素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、 $\text{R}^{44}$ は $-\text{R}^{45}-$ 、 $-\text{R}^{45}-\text{OC}(=\text{O})-$ または $-\text{R}^{45}-\text{C}(=\text{O})-$  ( $\text{R}^{45}$ は炭素数1~20の2価の炭

化水素基で、好ましい具体例としてはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリレン基、アラルキレン基が挙げられる]で示される2価の有機基で、

【0136】

【化7】



( $R^{46}$  は炭素数1～10の炭化水素基)より選ばれた2価の基が特に好ましい。]で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、末端アルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体が製造される。

【0137】末端ヒドロキシ飽和炭化水素系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、Na、Kのごときアルカリ金属；NaHのごとき金属水素化物；NaOCH<sub>3</sub>のごとき金属アルコキシド；苛性ソーダ、苛性カリのごとき苛性アルカリなどと反応させる方法が挙げられる。

【0138】前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ飽和炭化水素系重合体とほぼ同じ分子量をもつ末端アルケニル基含有飽和炭化水素系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式34の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのごとき、1分子中にハロゲン原子を2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、そののち一般式34で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にアルケニル基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

【0139】前記一般式34で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、例えばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンなどが挙げられるが、それらに限定されるものではない。これらのうちでは安価で、かつ容易に反応することからアリルクロライドが好ましい。

#### ⑤フリーデルクラフツ反応を利用する方法

種々のアルケニルフェニルエーテル類とC1基のフリーデルクラフツ反応を行い、アルケニル基を導入する。および種々のフェノール類とC1基のフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上で、さらに前記のアルケニル基導入方法を併用する方法。

#### ⑥脱離反応による方法

USP 4, 316, 973号公報に開示。イニフアー法のリビングカチオン重合により合成された末端にハロゲン原子を持つポリイソブチレン系ポリマーから脱ハロゲン化水素し、末端にアルケニル基を導入する。

#### ⑦アルケニル基含有開始剤を利用する方法

J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. 2699, (1994)に開示。

#### ⑧シリルエノールエーテルを利用する方法

J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. 2531, (1994)に開示。トリメチルシリルメタクリレート

10 シリルメタクリレートをリビングカチオン重合末端に反応させ、メタクリロイル基を導入。

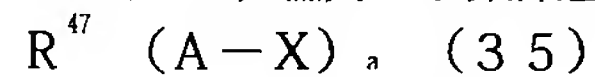
【0140】これらの方法の内では、限定はされないが、①と②の方法が好ましい。

#### 水酸基

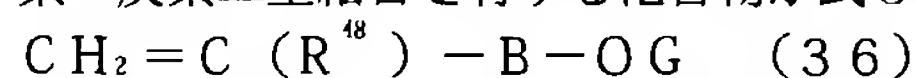
水酸基末端の飽和炭化水素系重合体を得る方法としては、リビングカチオン重合によって合成される塩素基を末端に有するポリイソブチレンをまず合成し、次いで① BuOKを用いて末端の脱塩酸反応をおこなうことによりイソプロペニル基末端基に誘導したり、あるいは②四塩化チタン存在下でアリルトリメチルシランを反応させることでアリル基末端のポリイソブチレンを合成した後に、BH<sub>3</sub>または9-BBNといったヒドリド-ボラン試薬と過酸化水素を用いることによって定量的に末端に水酸基を導入する方法が挙げられる。(例えばB. Ivan, J. P. Kennedy, and V. S. C. Chang, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, 18, 3177およびB. Ivan, and J. P. Kennedy, Polym. Mater. Sci. Eng., 1988, 58, 866など)。

【0141】更に、水酸基末端の飽和炭化水素系重合体を得る方法としては、炭素-炭素単結合を形成するカチオン重合によって得られるハロゲン末端炭化水素系重合体と、保護された水酸基および炭素-炭素二重結合を有する化合物との反応により、保護された水酸基を末端に有する重合体を得る方法がある。

【0142】保護された水酸基を末端に有する飽和炭化水素系重合体の構造は、カチオン重合によって得られるハロゲン末端炭化水素系重合体が一般式35：

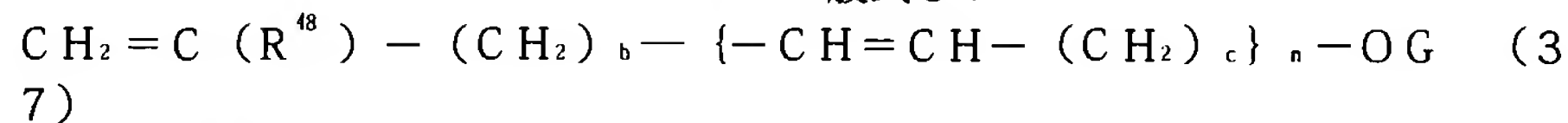


(式中、 $R^{47}$  は単環または複数の芳香環を含む1価から4価までの炭化水素基、Xは塩素基または臭素基、aは1から4の整数。Aは一種又は二種以上のカチオン重合性単量体の重合体で、aが2以上の時は同じでも異なっているてもよい。)で表され、保護された水酸基および炭素-炭素二重結合を有する化合物が式36：



(式中、 $R^{48}$  は水素または炭素数1から18の飽和炭化水素基を、Bは炭素数1から30の2価の炭化水素基

を、Gは1価の置換基を表す。)で表されるものであることが好ましい。



(式中、 $\text{R}^{48}$ は水素または炭素数1から18の飽和または不飽和の1価の炭化水素基を、bおよびc同一であっても異なっても良い、1から30の整数を、nは0から5の整数を、Gは1価の置換基を表す。)で表されるものであることがより好ましい。

【0144】この方法によって得られる保護した水酸基を末端に有する重合体主鎖が飽和な炭化水素系重合体は脱保護によって容易に水酸基を末端に有する重合体主鎖が飽和な炭化水素系重合体に変換することが可能である。

<<硬化性組成物>>本発明の硬化性組成物において、その必須成分である末端に架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体(I)、及び、末端に架橋性官能基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体(II)の架橋性官能基はそれぞれ同じでも異なってもよいが、好ましくは同種のものである。

【0145】各架橋性官能基に応じて、硬化触媒や硬化剤が必要になるものがある。また、目的とする物性に応じて、各種の配合剤を添加しても構わない。

<硬化触媒・硬化剤>

架橋性シリル基の場合

架橋性シリル基を有する重合体は、従来公知の各種縮合触媒の存在下、あるいは非存在下にシロキサン結合を形成することにより架橋、硬化する。硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

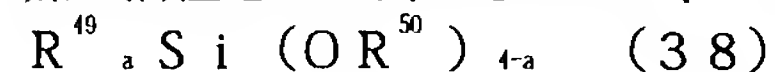
【0146】このような縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等の4価のスズ化合物類；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリセチルアセトナート、アルミニウムトリセチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエ

\* 【0143】また前記一般式36の化合物としては、一般式37：

チレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

【0147】これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。この縮合触媒の配合量は、架橋性シリル基を有する重合体100部(重量部、以下同じ)に対して0.1~20部程度が好ましく、1~10部が更に好ましい。シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。

【0148】本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式38



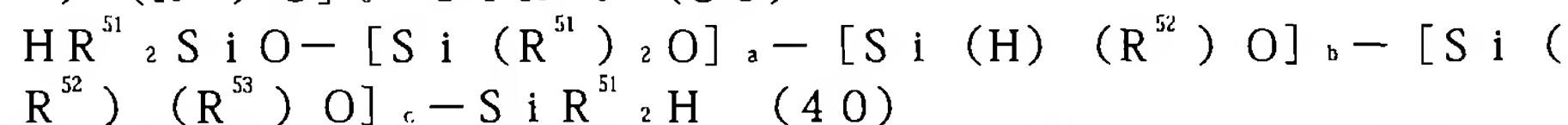
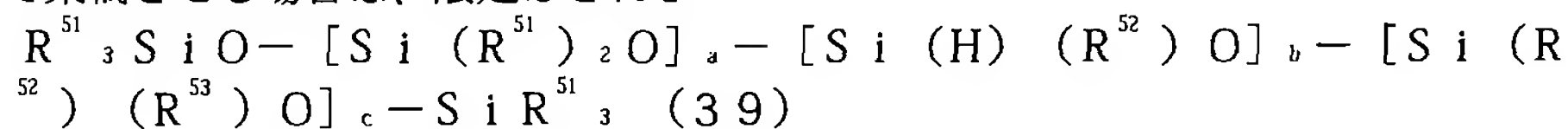
(式中、 $\text{R}^{49}$ および $\text{R}^{50}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかである。)で示されるシラノール基をもたないケイ素化合物を添加しても構わない。

【0149】前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式(1)中の $\text{R}^{49}$ が、炭素数6~20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。

【0150】このケイ素化合物の配合量は、架橋性シリル基を有する重合体100部に対して0.01～20部程度が好ましく、0.1～10部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

#### アルケニル基の場合

アルケニル基を用いて架橋させる場合は、限定はされな\*

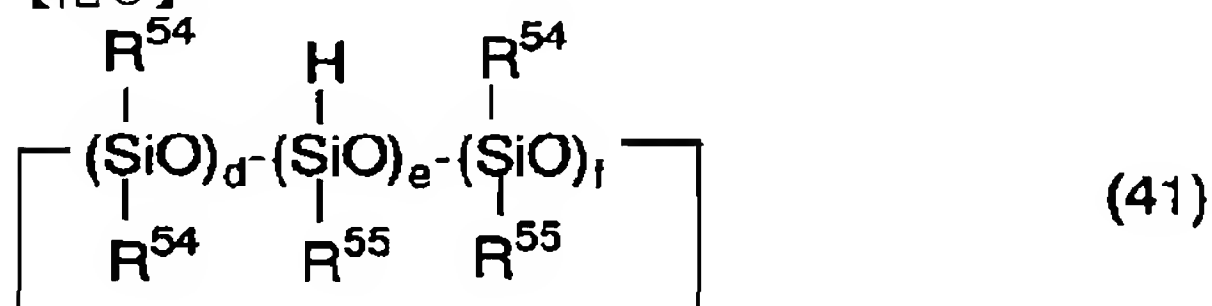


(式中、 $R^{51}$  および  $R^{52}$  は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、 $R^{53}$  は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 $a$ は $0 \leq a \leq 100$ 、 $b$ は $2 \leq b \leq 100$ 、 $c$ は $0 \leq c \leq 100$ を満たす整数を示す。)

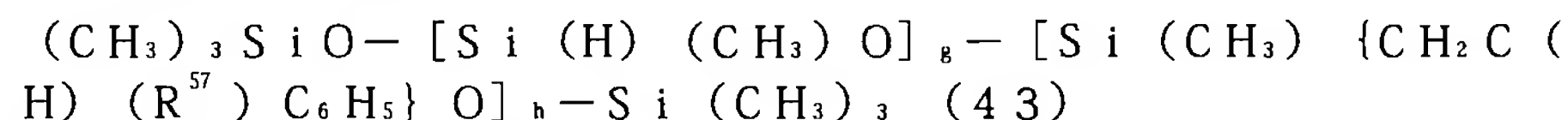
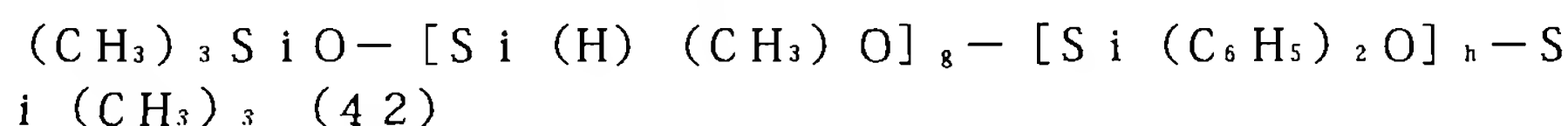
一般式41で表される環状シロキサン；

【0152】

【化8】



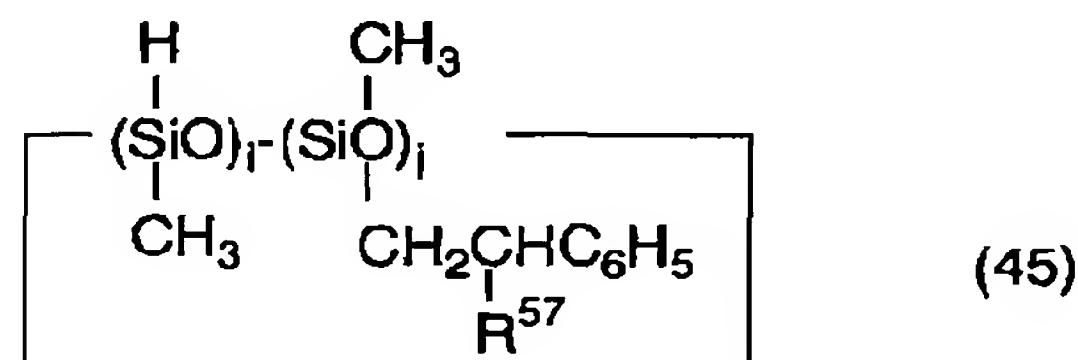
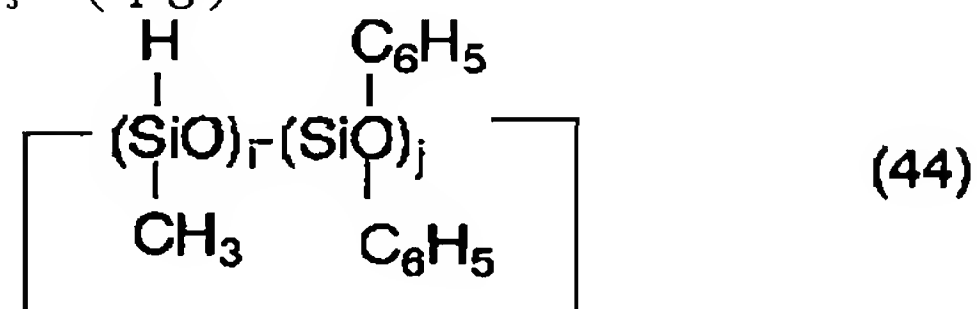
※



(式中、 $R^{57}$  は水素またはメチル基を示す。 $g$ は $2 \leq g \leq 100$ 、 $h$ は $0 \leq h \leq 100$ の整数を示す。 $C_6H_5$ はフェニル基を示す。)

【0154】

【化9】



(式中、 $R^{57}$  は水素、またはメチル基を示す。 $i$ は $2 \leq i \leq 10$ 、 $j$ は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i+j \leq 10$ を満たす整数を示す。 $C_6H_5$ はフェニル基を示す。) ヒドロ

\*いが、ヒドロシリル基含有化合物を硬化剤とし、ヒドロシリル化触媒を用いてヒドロシリル化反応により架橋させることが好ましい。

【0151】ヒドロシリル基含有化合物としては、アルケニル基を有する重合体と架橋により硬化できるヒドロシリル基含有化合物であれば特に制限はなく、各種のものを用いることができる。例えば、一般式39または40で表される鎖状ポリシロキサン；

※(式中、 $R^{54}$  および  $R^{55}$  は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、 $R^{56}$  は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 $d$ は $0 \leq d \leq 8$ 、 $e$ は $2 \leq e \leq 10$ 、 $f$ は $0 \leq f \leq 8$ の整数を表し、かつ $3 \leq d+e+f \leq 10$ を満たす。)等の化合物を用いることができる。

20 【0153】これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも(メタ)アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式42、43で表される鎖状シロキサンや、一般式44、45で表される環状シロキサンが好ましい。

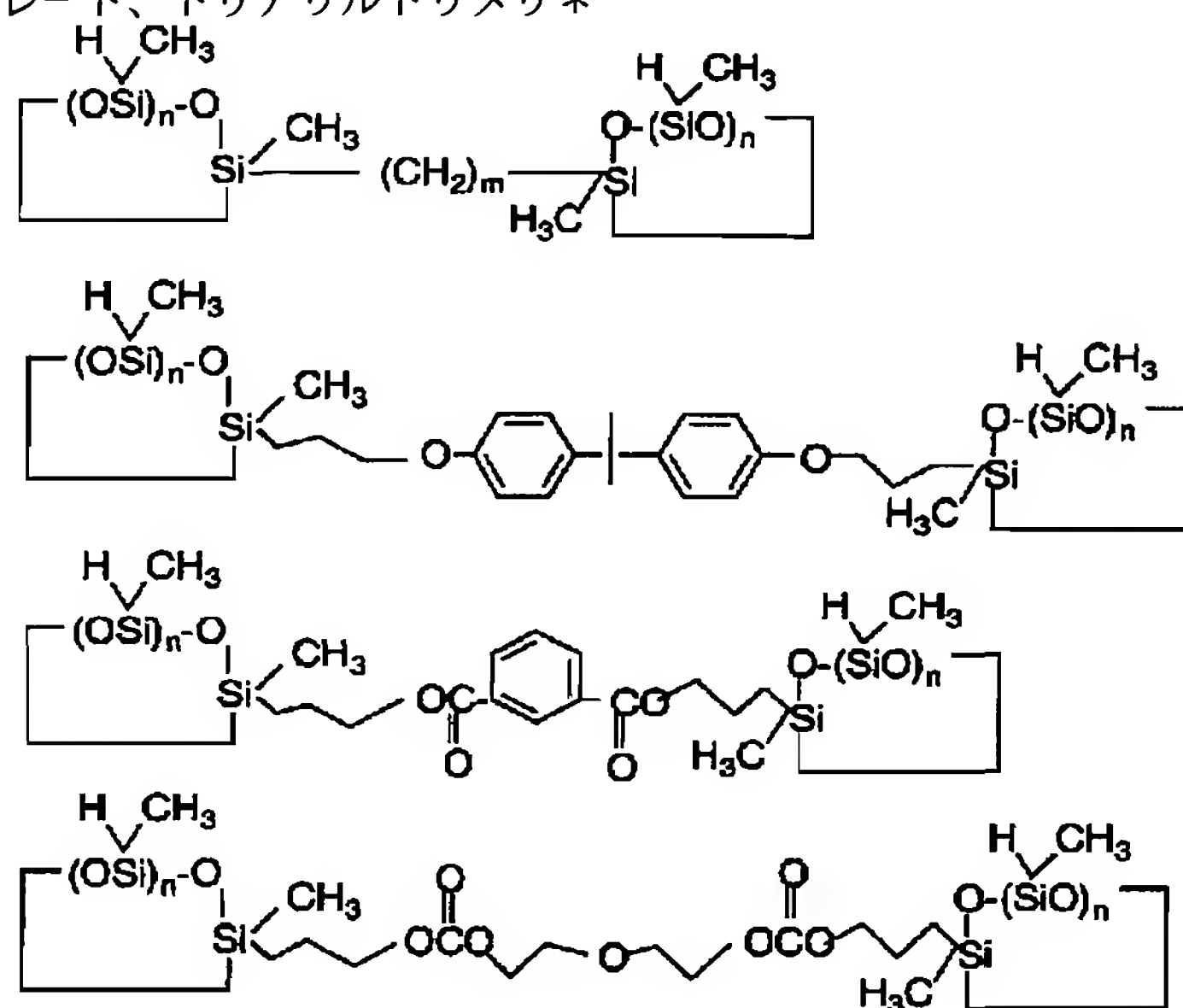
シリル基含有化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式39から45に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, 10 O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリ\*

\* テート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

【0155】 上記一般式39から45に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらには(A)成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0156】

【化10】



(nは2~4の整数、mは5~10の整数)

重合体と硬化剤は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5~0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5~0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0157】 重合体と硬化剤との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0158】 ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、

2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアリルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、m-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアリルペルオキシド、過安息香酸-t-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

【0159】 また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等と

の錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルトトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、重合体のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$  molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$  molの範囲で用いるのがよい。 $10^{-8}$  molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので $10^{-1}$  mol以上用いないのが好ましい。

【0160】硬化温度については特に制限はないが、一般に $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で硬化させるのがよい。

#### 水酸基の場合

本発明の水酸基を有する重合体は、水酸基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物を硬化剤として用いることにより、均一に硬化する。硬化剤の具体例としては、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合化物等のアミノプラスト樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物等が挙げられる。これらの硬化剤を使用して硬化物を作成する際には、それぞれ適当な硬化触媒を使用することができる。

#### アミノ基の場合

本発明のアミノ基を有する重合体は、アミノ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物を硬化剤として用いることにより、均一に硬化する。硬化剤の具体例としては、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合化物等のアミノプラスト樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物等が挙げられる。これらの硬化剤を使用して硬化物を作成する際には、それぞれ適当な硬化触媒を使用することができる。

#### エポキシ基の場合

本発明のエポキシ基を有する重合体の硬化剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪族アミン類、脂環族アミン類、芳香族アミン類；酸無水物；ポリアミド；イミダゾール類；アミンイミド；ユリア；メラミンとその誘導体；ポリアミンの塩；フェノール樹脂；ポリメルカプタン、ポリスルフィド；芳香族ジアゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリアリルセレンニウム塩等の光・紫外線硬化剤等が用いられる。

#### 重合性の炭素-炭素二重結合の場合

重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体は、その重合性の炭素-炭素二重結合の重合反応により架橋させることができる。架橋の方法としては、活性エネルギー線で硬化するもの、あるいは、熱で硬化するものが挙げられる。活性エネルギー線硬化性組成物においては、光重合開始剤が光ラジカル開始剤、あるいは、光アニオン開始剤であることが好ましい。熱硬化性組成物においては、熱重合開始剤が、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸物、及びレドックス開始剤からなる群より選択されるものであるが好ましい。

【0161】以下に詳細にこれらの架橋反応について説明する。

【0162】重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体を架橋させる場合には、その目的に応じて、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、アクリル官能性基を持つものが好ましい。

【0163】上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げることができる。

【0164】

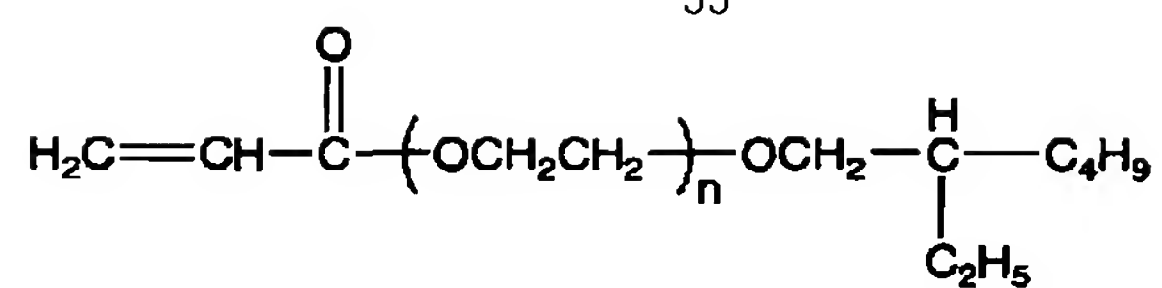
【化11】

(29)

特開2001-11319

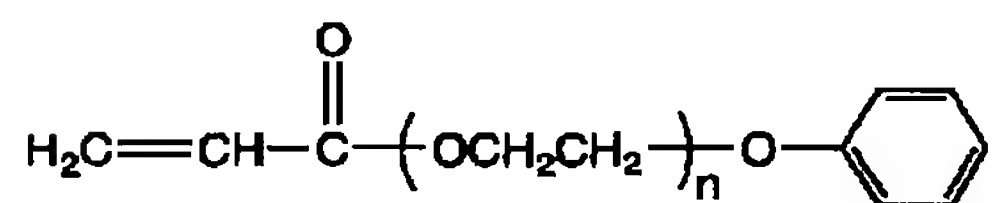
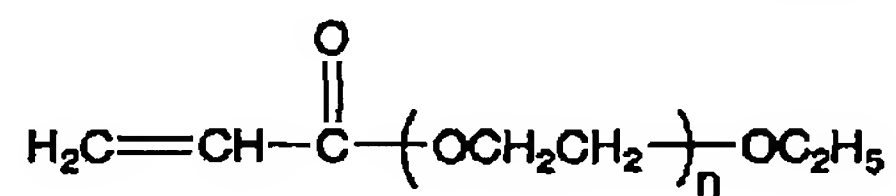
56

55

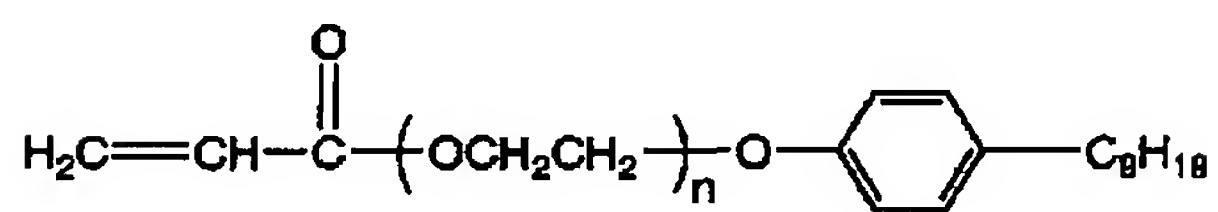
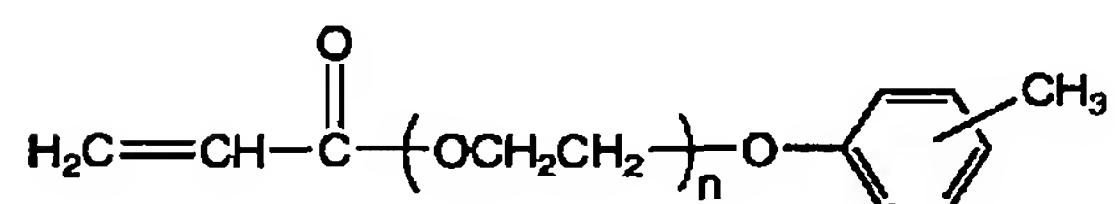


【0165】

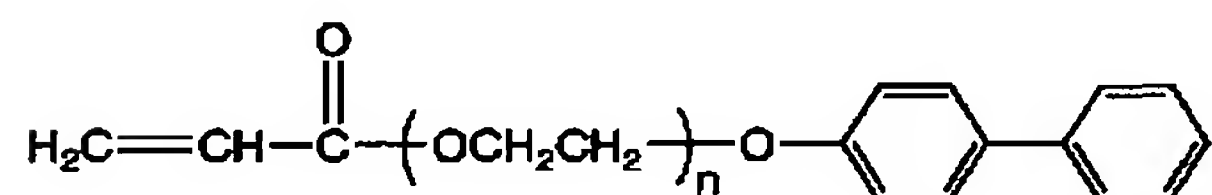
【化12】

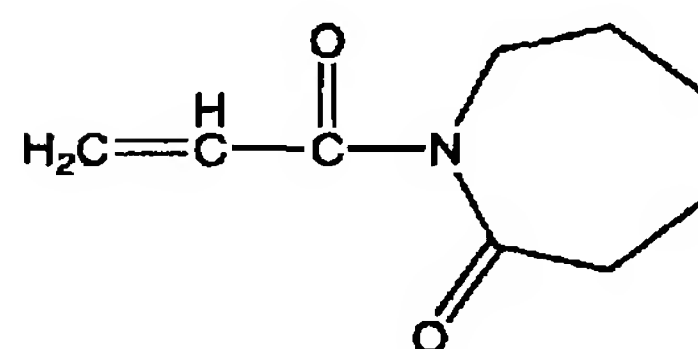
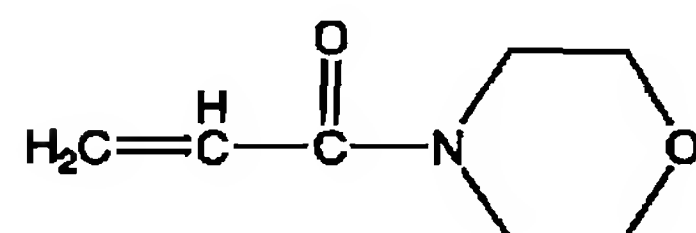
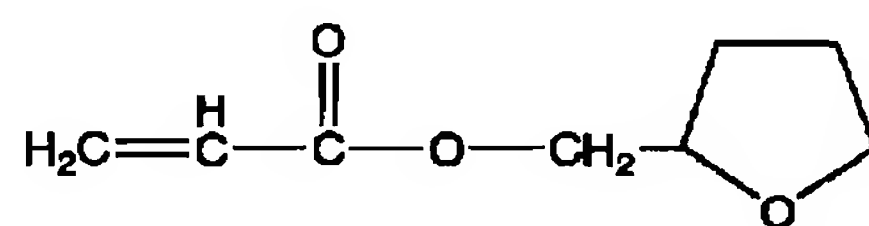
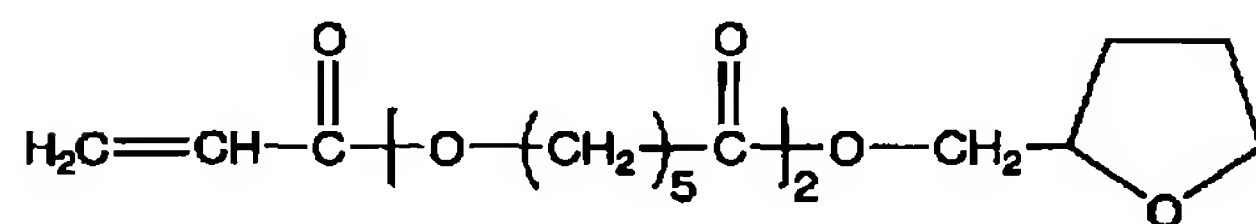
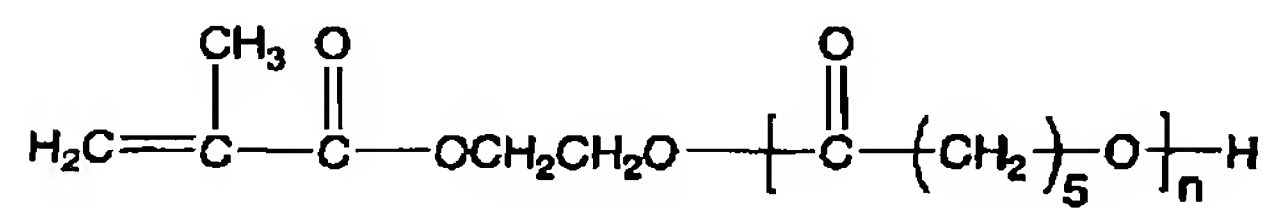
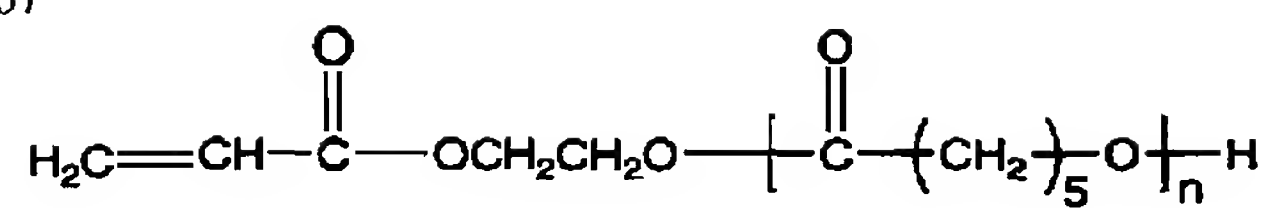


10



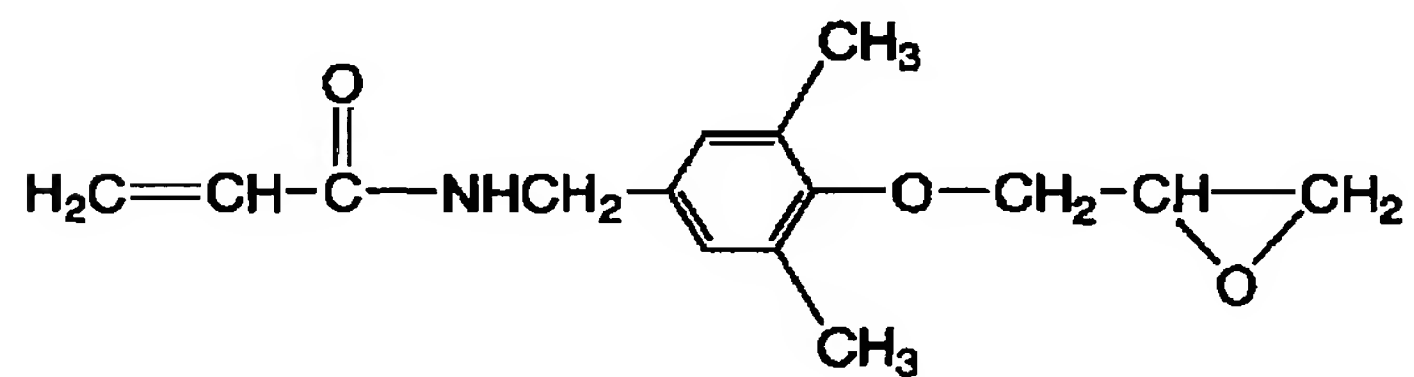
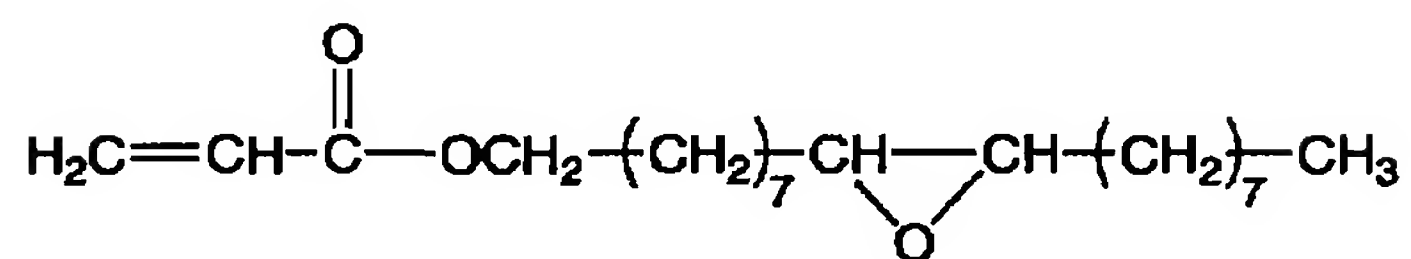
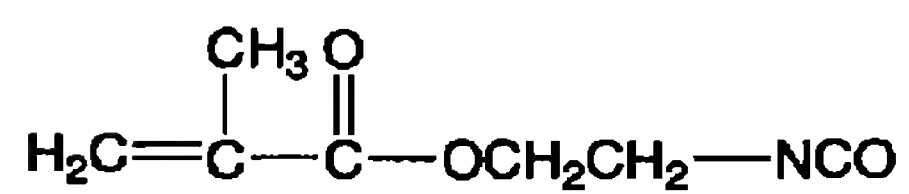
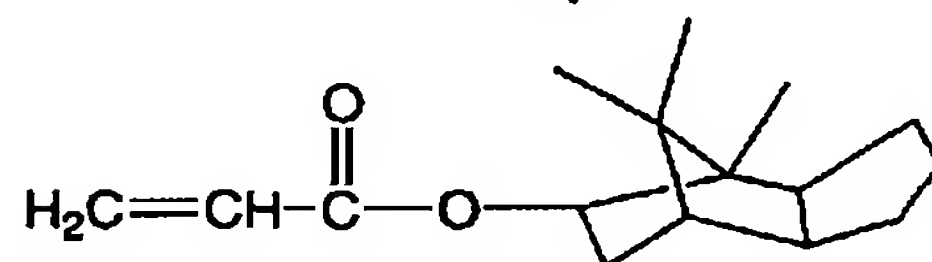
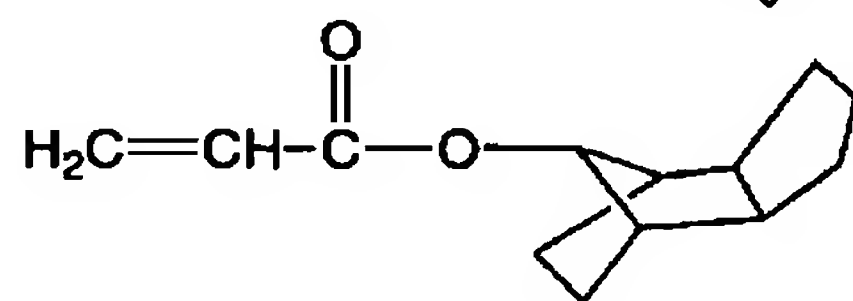
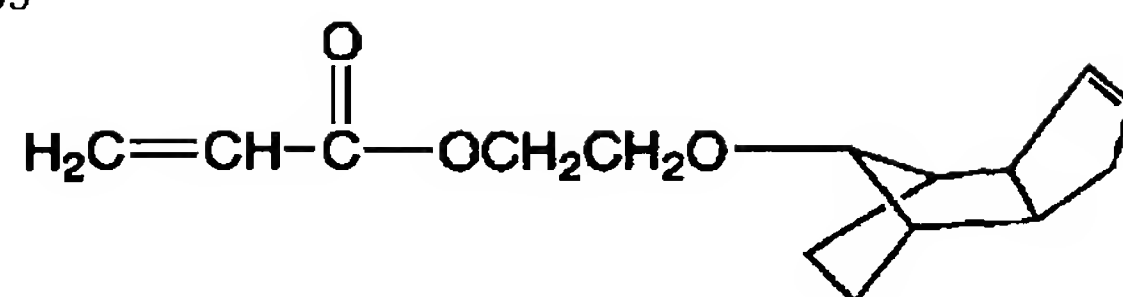
20





【0166】

【化13】

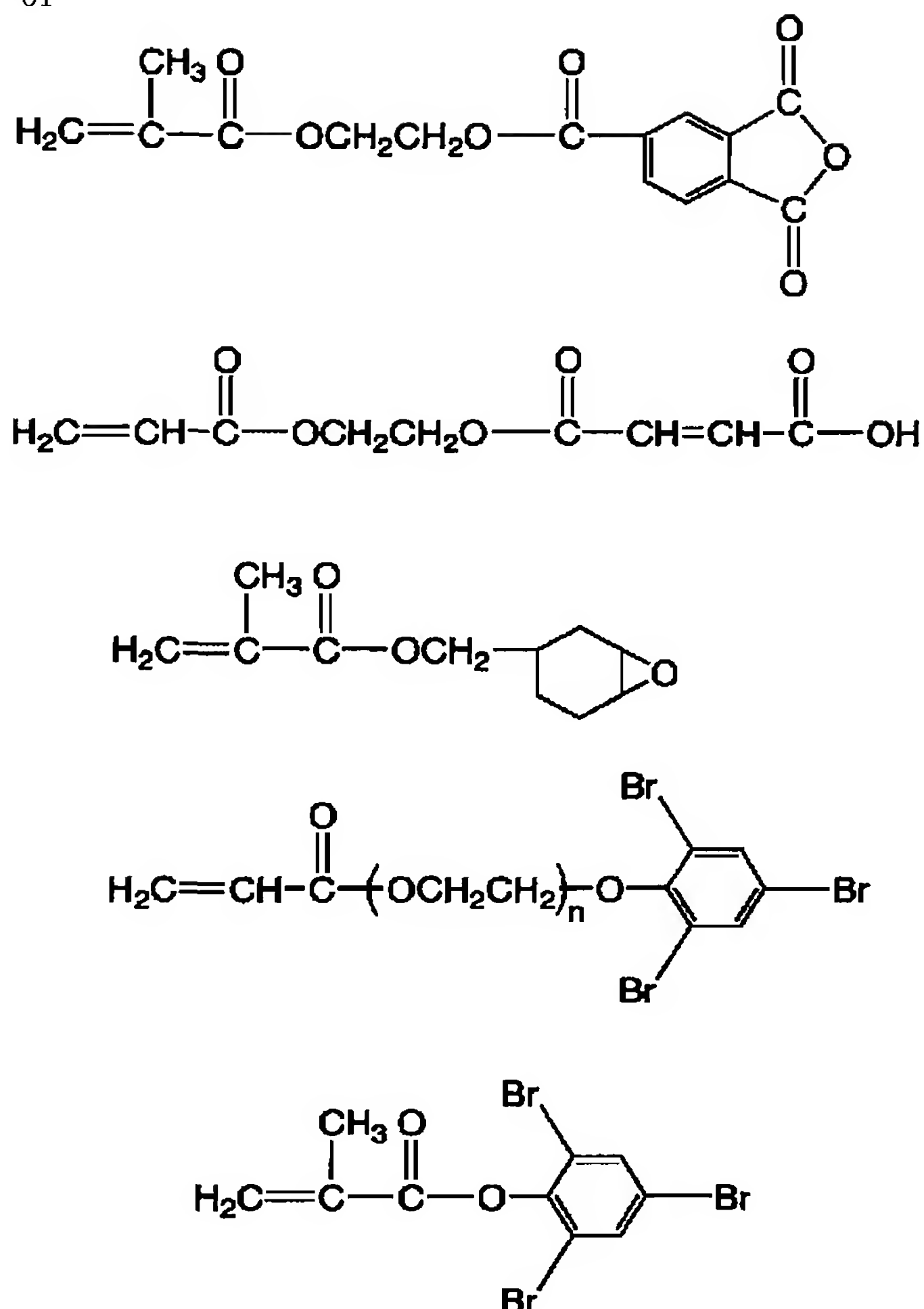


【0167】

【化14】

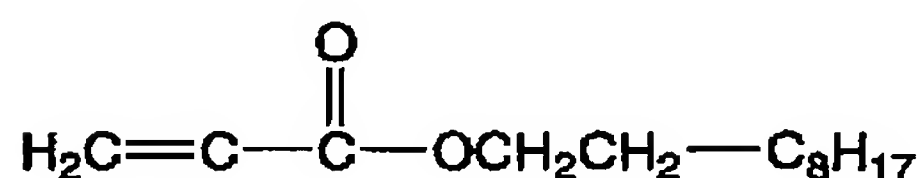
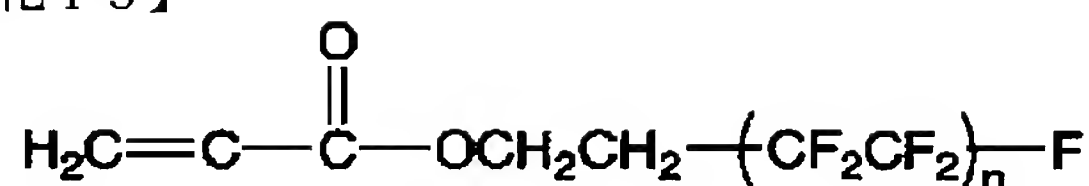
61

62



【0168】

【化15】



スチレン系モノマーとしてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

【0169】多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス（ヒドロキ

シエチル）イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-（2-アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル）-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン、テトラブロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4,4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソブレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジ

イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等) から得られたウレタン樹脂を水酸基含有(メタ)アクリレート{ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等}を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して(メタ)アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

【0170】これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。

【0171】また、アクリル官能性基を有するモノマー及び/又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

【0172】重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体の架橋の方法としては、UVや電子線などの活性エネルギー線によることが好ましい。

【0173】活性エネルギー線により架橋させる場合には、光重合開始剤を含有することが好ましい。

【0174】本発明に用いられる光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、特に光ラジカル開始剤が好ましい。例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-ブromoアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3,9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントーン等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

【0175】また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650~1500nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-11

1402号、特開平5-194619号公報等に記載されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

【0176】光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、この組成物の重合体100部に対して、0.001~10重量部が好ましい。

【0177】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その光重合開始剤開始剤の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

【0178】また、重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体の架橋の方法としては、熱によることが好ましい。

【0179】活性エネルギー線により架橋させる場合には、熱重合開始剤を含有することが好ましい。

【0180】本発明に用いられる熱重合開始剤としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過氧化物、過硫酸酸、及びレドックス開始剤が含まれる。

【0181】適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(VAZO 33)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(VAZO 50)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(VAZO 52)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(VAZO 64)、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル(VAZO 67)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)(VAZO 88)(全てDuPont Chemicalから入手可能)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2,2'-アゾビス(メチルイソブチレート)(V-601)(和光純薬より入手可能)等が挙げられる。

【0182】適切な過氧化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(Perkadox 16S)(Akzo Nobelから入手可能)、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート(Lupersol 11)(Elf Atochemから入手可能)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(Trigonox 21-C50)(Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

【0183】適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウ

ム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

【0184】適切なレドックス（酸化還元）開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

【0185】他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

【0186】好ましい熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群から選ばれる。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス（メチルイソブチレート）、t-ブチルパーオキシピバレート、及びジ（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

【0187】本発明に用いられる熱開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされないが、典型的には、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01～5重量部、より好ましくは約0.025～2重量部である。開始剤の混合物が使用される場合には、開始剤の混合物の合計量は、あたかもただ1種の開始剤が使用されるかのような量である。

【0188】本発明の熱硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する熱開始剤、重合体（I）及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常50℃～250℃の範囲内が好ましく、70℃～200℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分～10時間の範囲内である。

＜接着性付与剤＞本発明の組成物には、シランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤を添加することができる。シランカップリング剤の具体例としては、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプ

ロピルトリメトキシシラン、N-フェニル $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス（2-メトキシエトキシ）シラン、N- $\beta$ -(カルボキシメチル)アミノエチル $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス（トリメトキシシリル）イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0189】本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、架橋性シリル基含有重合体100部に対し、0.1～20部の範囲で使用される。特に、0.5～10部の範囲で使用するのが好ましい。上記シランカップリング剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

#### 充填剤

本発明の硬化性組成物には、各種充填材が必要に応じて用いられる。前記充填材の具体例としては、たとえば、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト

ト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末などがあげられる。これら充填材のうちでは沈降性シリカ、ヒュームシリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。これらの充填材は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。充填材を用いる場合の使用量は、限定はされないが、重合体(I)及び(I I)の合計成分100部に対して10~1000部が好ましく、50~300部がさらに好ましい。

#### 可塑剤

本発明の硬化性組成物には、各種可塑剤が必要に応じて用いられる。可塑剤としては物性の調整、性状の調節等の目的により、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

#### その他の添加剤

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて各種添加剤が添加される。このような添加物の例としては、たとえば、生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤、可塑剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂、チクソ性付与剤などがあげられる。

【0190】このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。

<用途>本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等のシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガasket、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面(切断部)の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

#### 【0191】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。

【0192】下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

【0193】下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布(重量平均分子量と数平均分子量の比)」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

(製造例1) 500mlの耐圧ガラス製容器に、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、エチルシクロヘキサン(モレキュラーシーブス3Aとともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの) 54mlおよびトルエン(モレキュラーシーブス3Aとともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの) 126ml、1, 4-ビス( $\alpha$ -クロロイソプロピル)ベンゼン〔以下、p-DCCという〕1.16g(5.02mmol)を加えた。

【0194】次にイソブチレンモノマー56mlが入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化採取管を、三方コックに接続して、重合容器を-70℃のドライアイス/エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内の一方から窒素を導入することにより容器内を常圧に戻した。次に、2-メチルピリジン0.093g(1.0mmol)を加えた。次に、四塩化チタン1.65ml(15.1mmol)加えて重合を開始した。反応時間70分後に、アリルトリメチルシラン1.22g(10.8mmol)を加えてポリマー末端にアリル基の導入反応を行った。反応時間120分後に、反応溶液を水200mlで4回洗浄したあと、溶剤を留去することによりアリル末端イソブチレン系重合体を得た。

【0195】次いで、こうして得られたアリル末端イソブチレンポリマー40gを、n-ヘプタン20mlに溶解し、約70℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5[eq/ビニル基]、白金(ビニルシロキサン)錯体 $1 \times 10^{-4}$ [eq/ビニル基]を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約4時間で1640 $\text{cm}^{-1}$ のオレフィン吸収が消失した。

【0196】反応溶液を減圧濃縮することにより、目的とする両末端に架橋性シリル基を有するイソブチレンポリマーが得られた。

【0197】こうして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、 $M_n$ 及び $M_w/M_n$ をGPC法に

より、また末端構造を300MHz<sup>1</sup>H-NMR分析により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン：6.5～7.5ppm、ポリマー末端由来のケイ素原子に結合したメチルプロトン：0.0～0.1ppm及びメトキシプロトン：3.4～3.5）の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。<sup>1</sup>H-NMRは、Varian Gemini 300（300MHz for <sup>1</sup>H）を用い、CDCl<sub>3</sub>中で測定した。

【0198】なお、FT-IRは島津製作所製IR-408、GPCは送液システムとしてWaters LCM Module 1、カラムはShodex K-804を用いて行った。分子量はポリスチレンスタンダードに対する相対分子量で与えられる。ポリマーの分析値は、M<sub>n</sub>=11400、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.23、F<sub>n</sub>（シリル）=1.76であった。（数平均分子量はポリスチレン換算、末端シリル官能基数はイソブチレンポリマー1分子当たりの個数）。

（製造例2）添加量を、p-DCC 2.32g（10.0mmol）、アリルトリメチルシラン14.4g（126.0mmol）に変えた以外は製造例1と同様にして架橋性シリル基を有するイソブチレン系重合体を合成した。

【0199】ポリマーの分析値は、M<sub>n</sub>=5780、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.28、F<sub>n</sub>（シリル）=1.93であった。

（製造例3）製造例1及び2と同様にして製造されたシリル末端ポリイソブチレン10.0g（分子量約17000）に、粘度を下げるため炭化水素系可塑剤（プロセスオイル）5.0gを添加混練した。

（製造例4）還流管および攪拌機付きの10Lのセパブルフラスコに、CuBr（42.0g、0.293mol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（559mL）を加え、オイルバス中70℃で45分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（1.00kg）、2、5-ジブromoアジピン酸ジエチル（176g、0.488mol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（4.00mL、3.32g、19.2mmol）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル

（4.00kg）を190分かけて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン（4.00mL、3.32g、0.0192mol）を追加した。反応開始より310分経過後に1，7-オクタジエン（1.44L、1.07kg、9.75mol）、トリアミン（20.5mL、17.0g、98.1mol）を加え、引き続き70℃で210分加熱攪拌した。

【0200】反応混合物をヘキサンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端重合体（重合体[1]）を得た。重合体[1]の数平均分子量は14000、分子量分布は

1.3であった。

【0201】還流管付10Lセパブルフラスコに、重合体[1]（2.7kg）、安息香酸カリウム（142g）、N，N-ジメチル酢酸アミド（2.7L）を仕込み、窒素気流下70℃で25時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN，N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分（KBrおよび余剰な安息香酸カリウムを活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体[2]を得た。

【0202】還流管付2L丸底フラスコに、重合体[2]（2.7kg）、珪酸アルミ（540g、協和化学製、キョワード700PEL）、トルエン（2.7L）を仕込み、窒素気流下100℃で5時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することにより重合体[3]を得た。

【0203】1L耐圧反応容器に重合体[3]（760g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（46.3mL、0.38mol）、オルトギ酸メチル（13.7mL、0.13mol）、および0価白金の1，1，3，3-テトラメチルー1，3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で10<sup>-3</sup>当量とした。反応混合物を100℃で1時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端重合体（重合体[4]）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により15000、分子量分布は1.4であった。重合体1分子当たり導入された平均のシリル基の数を<sup>1</sup>H-NMR分析により求めたところ、2.0個であった。

（比較例1）製造例3の混合物10.0gに、更にジブチル錫ジアセチルアセトナート（日東化成製U-220）0.1gを混練し室温で硬化させたところ、ゴム弾性を有する硬化物が得られた。

（比較例2）製造例4と同様にして製造されたシリル末端ポリブチルアクリレート（分子量約12000）10.0gにジブチル錫ジアセチルアセトナート（日東化成製U-220）0.1gを混練し室温で硬化させたところ、ゴム弾性を有する硬化物が得られた。

（実施例1）比較例2で用いたものと同じシリル末端ポリブチルアクリレート（分子量約12000）4.0gと製造例3のシリル末端ポリイソブチレン混合物6.0gを混練した。更にジブチル錫ジアセチルアセトナート（日東化成製U-220）0.1gを混練し室温で硬化させたところ、十分な強度と伸びを持った硬化物が得られた。その強度は実施例1～2から想定されるよりも大きかった。

【0204】それぞれ比較例1、2と実施例1の硬化物を室温で7日と50℃で3日養生した後、引張試験を行った。その結果を表1に示した。

【0205】

\* \* 【表1】

	M <sub>50</sub> (GPa)	M <sub>100</sub> (GPa)	T <sub>max</sub> (GPa)	E <sub>t</sub> (%)
実施例1の硬化物	0.093	0.155	0.452	300
比較例1の硬化物	0.081	0.125	0.335	300
比較例2の硬化物	0.142	0.252	0.273	100

実施例1の硬化物物性が比較例1及び2の硬化物物性よりも向上しているのは明らかである。

【0206】なお、通常のシリル末端ポリイソブチレンは硬化させるために空気中の湿分だけでは不十分であり、直接ないしは結晶水を含んだ化合物として水分を添加しなければならないが、本発明では何れの実施例とも水分の添加はせずに実施した。そのため比較例1は非常に硬化が遅く、養生に時間を費やしたが、実施例1と比較例2はすぐに硬化し、翌日には上記の様に十分な硬化物が得られた。この結果から実施例1における硬化性の※

※改善効果が明らかである。

【0207】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、架橋性官能基を有する（メタ）アクリル系重合体に代表されるビニル系重合体と、架橋性官能基を有するポリイソブチレン系重合体に代表される飽和炭化水素系重合体の両重合体の特徴を制御した硬化性組成物を与える。具体的には、硬化性の改良、ガスバリア性の改良、粘度の調整等の効果がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C 0 9 J 123/22

C 0 9 J 123/22

133/04

133/04

157/00

157/00

// C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

G

F ターム(参考) 4H017 AA04 AA31 AB01 AB16 AC05

AD05 AE03

4J002 AC11W AC11X BB20W BB20X

BC03W BC08W BC09W BC11W

BC12W BD17W BF01W BF02W

BG01W BG04W BG05W BG06W

BG07W BG08W BG10W BG13W

BH02W BQ00W GH01 GJ01

GJ02 GQ00 GQ01

4J038 CB031 CB032 CB091 CB092

CB121 CB122 CB131 CB132

CG141 CG142 GA01 GA03

GA07 GA09 GA15 JC38 KA03

KA04 NA08

4J040 CA061 CA062 CA111 CA112

DA031 DA032 DA111 DA112

DA131 DA132 DA141 DA142

DF041 DF042 DF051 DF052

GA02 GA05 GA11 GA14 GA15

GA31 HD43 KA12 KA14 LA01

LA11